EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER PHOTOELEKTRISCHEN LEITUNG REINER UND MIT AROMATISCHEN MOLEKÜLEN DOTIERTER UNPOLARER ORGANISCHER FLÜSSIGKEITEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Ernst-Holger Böttcher

Diss. 1983

1. Gutachter: Privatdozent Dr.W.F.Schmidt

2. Gutachter: Professor Dr. G. Vogt

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1983

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER PHOTOELEKTRISCHEN LEITUNG REINER UND MIT AROMATISCHEN MOLEKÜLEN DOTIERTER UNPOLARER ORGANISCHER FLÜSSIGKEITEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Ernst-Holger Böttcher

1. Gutachter: Privatdozent Dr.W.F.Schmidt

2. Gutachter: Professor Dr. G. Vogt

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1983

Experimental investigation of the photoconductivity
of pure non-polar organic liquids and of solutions with aromatic solutes

by Ernst-Holger Böttcher
Doctoral Thesis, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin

Summary

The photoconductivity induced by VUV radiation of fifteen non-polar organic liquids and of solutions of some aromatic hydrocarbons was measured. Near the photoconductivity threshold, E_g, the dependence of the normalized photo current, J/I, on the photon energy, E, was fitted by the relation $J/I \sim (E - E_g)^n$, $n = 2$ or $n = 3/2$.

The following thresholds, E_g, were estimated (energies in eV $\pm$ 0,05 eV at (294 $\pm$ 2) K) for the pure liquids:

n-pentane	9.15
iso-pentane	9.15
neopentane	8.55
tetramethylsilane	8.1
tetramethylgermanium	7.6
tetramethyltin	6.9
n-pentene-1	8.33
cyclopentene	7.4
neohexane	8.73
3-methylpentane	8.85
cyclohexane	8.75
tetramethylethylene	6.80
n-tridecane	9.25
hexamethyldisilane	6.75
triethyldisilane	8.25

For the solutions, the following thresholds were obtained (energies in eV $\pm$ 0.025 eV, T = 294 $\pm$ 2) K)

anthracene/neopentane	6.18
anthracene/n-pentane	6.43
1-methylnaphthalene/neopentane	6.2
pyrene/neopentane	6.19
TMPD/iso-pentane	5.46
TMPD/n-pentane	5.54

In the liquid phase, the ionization threshold, E_g, is reduced with respect to the gas phase ionization potential, IP, by the contribution of the polarization energy of the positive ion, P_+, and the electron affinity of the liquid, V_o, i.e.

$$E_g = IP + P_+ + V_o$$

For all systems investigated, the absolute quantum yield was determined as a function of the photon energy and the applied electric field strength.

The photoconductivity spectra of the solutes in solvents of high thermal electron mobility (e.g. neopentane) exhibited relative maxima or shoulders, which did not reveal themselves in solvents of low electron mobility (e.g. n-pentane).

For anthracene and 1-methylnaphthalene in neopentane, the transitions occur at approximately the same energy, where Rydberg-lines are observed in the gas phase absorption spectra of the solutes.

A model of the photoionization process in the liquid phase is proposed, which incorporates excited states as precursors of separated charge carrier pairs. In the case of anthracene and 1-methylnaphthalene, these excited states are identified as Rydberg states. Support for the proposed model is obtained from measurements on the quenching of the photoconductivity by electronegative molecules. Furthermore, the influence of the solvent on the formation of these Rydberg states is demonstrated by optical absorption measurements on N,N-diethylaniline in liquid hydrocarbons.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548108_0004

INHALT

		Seite
1.	Einleitung und Stand der Forschung	1
2.	Elektronische Anregung und Ionisation durch Lichtabsorption in Gasen und Molekül- und Edelgaskristallen	4
2.1	Elektronisch angeregte Zustände	4
2.1.1	Isolierte Atome und Moleküle	4
2.1.2	Kristalle und Flüssigkeiten	6
2.1.3	Dotierte Kristalle und Flüssigkeiten	12
2.2	Ladungsträgererzeugung und Quantenausbeute der Photoleitung	15
3.	Bisherige Untersuchungen zur Photoleitung in unpolaren Flüssigkeiten und Lösungen	19
3.1	Experimentelles	19
3.2	Photoleitung dotierter dielektrischer Flüssigkeiten	20
3.3	Photoleitung reiner Flüssigkeiten	22
4.	Überblick über die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen	26
5.	Experimenteller Teil	29
5.1	Probenvorbereitung	29
5.2	Leitfähigkeitsmessung	33
5.2.1	Allgemeines	33
5.2.2	Meßzellen	35
5.2.3	Lichtquelle	37
5.2.4	Quantenflußbestimmung	37
5.2.5	Meßaufbau und Durchführung der Messung	41
5.2.6	Empfindlichkeit und Fehlerquellen	42
5.3	Absorptionsspektren von Lösungen	46
6.	Ergebnisse und Diskussion	47
6.1	Photoleitung von Lösungen	47
6.1.1	Feldstärkeabhängigkeit	47
6.1.2	Spektrale Abhängigkeit und Quantenausbeute	47
6.1.3	Löschung der Photoleitung	60
6.2	Absorptionsspektren organischer Moleküle in Lösung	64

6.3 Photoleitung reiner Flüssigkeiten 71

6.3.1 Vorbemerkung 71
6.3.2 Feldstärkeabhängigkeit 71
6.3.3 Spektrale Abhängigkeit 81
6.3.4 Löschung der Photoleitung 94

7. Modellvorstellungen zur Photoionisation in unpolaren Flüssigkeiten und Ausblick auf weiterführende Experimente 96

7.1 Modell der Photoionisation in einer unpolaren Flüssigkeit 96
7.2 Photoleitungsschwelle 97
7.3 Die Rolle von Rydberg-Zuständen 102
7.4 Der Einfluß von elektronegativen Molekülen auf den Ionisationsprozeß 108

8. Literatur

1. Einleitung und Stand der Forschung

Als Photoleitung wird die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Materialprobe unter Bestrahlung mit Licht bezeichnet. Vor etwa einhundert Jahren wurde dieser Effekt zum erstenmal in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben. Willoughby Smith beobachtete 1873 (W.Smith, 1873), daß Selen bei Licht einen kleineren Widerstand aufwies als im Dunkeln.

Die systematischen Untersuchungen der Photoleitung begannen etwa 50 Jahre nach dieser Entdeckung mit den grundlegenden Beiträgen der Göttinger Schule um Pohl und Mitarbeitern. Ein wesentliches Ergebnis ihrer Untersuchungen war der Nachweis des Quantencharakters der Photoleitung.

Bis vor etwa 30 Jahren beschränkten sich die Untersuchungen vorwiegend auf kovalente kristalline Festkörper. Die wesentlichen Ergebnisse wurden in den Büchern von Bube (1960), Rose (1963) und Ryvkin (1964) dargelegt. In neuerer Zeit stehen besonders amorphe Materialien, wie amorphes Silizium, oder Gläser, z.B. Chalkogenide, im Vordergrund des Interesses (Mott und Davis, 1979).

Molekülkristalle, feste Edelgase, Polymere oder unpolare, dielektrische Flüssigkeiten wurden erst in jüngerer Zeit in die Untersuchung photoelektrischer Effekte mit einbezogen (Mort und Pai, 1976). Der wesentliche Unterschied dieser Klasse von Materialien gegenüber den kovalenten oder ionischen Festkörpern besteht in der schwachen Wechselwirkung der Moleküle oder Atome im Kristallverband oder in der Flüssigkeit. Besonders gut sind die Photoleitung und verwandte Erscheinungen von Anthracen und anderen aromatischen Festkörpern untersucht worden (Pope und Swenberg, 1982). Untersuchungen der Photoleitung reiner unpolarer, dielektrischer Flüssigkeiten wurden erst in jüngster Vergangenheit begonnen.

In der vorliegenden Arbeit werden nur Flüssigkeiten behandelt, die physikalisch gesehen Isolatoren darstellen. Flüssige Metalle oder Halbleiter werden nicht diskutiert. Zur Erzeugung von Ladungsträgern durch Einphotonenabsorption in diesen Systemen sind Photonen aus dem Vakuum-UV-Teilgebiet erforderlich. Daneben ist es auch möglich, Ladungsträger in diesen Flüssigkeiten durch Mehrphotonenanregung zu erzeugen. Mit der Verfügbarkeit von Synchrotron-Strahlung und leistungsstarken Lasern sind die experimentellen Möglichkeiten zur Untersuchung der Photoleitung unpolarer dielektrischer Flüssigkeiten gegeben.

Eine andere Möglichkeit zu Untersuchungen der Photoionisation in der flüssigen Phase besteht in der Photoionisation von gelösten Molekülen. Die zur Dotierung benutzten Moleküle weisen ein kleineres Ionisationspotential als die Moleküle der Flüssigkeit auf. Häufig wurde zur Dotierung die Substanz N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenyldiamin (TMPD) verwendet, deren Ionisationspotential 6,2 eV beträgt.

Bei der Diskussion der Photoleitung von Flüssigkeiten sind zwei Aspekte von Bedeutung: (a) der Prozeß der Ladungsträgererzeugung durch Photonenabsorption und (b) die Transporteigenschaften der erzeugten Ladungsträger. Der Prozeß der Ladungsträgererzeugung in unpolaren Flüssigkeiten unter der Einwirkung energiereicher Strahlung ist bisher recht ausführlich bearbeitet worden (Hummel und Schmidt). Ebenso sind die Transporteigenschaften der strahleninduzierten Ladungsträger untersucht worden, und ein herausragendes Ergebnis war die Entdeckung von Elektronen hoher Beweglichkeit in flüssigen Kohlenwasserstoffen. Ähnlich detaillierte Untersuchungen liegen für den Prozeß der Photoionisation in diesen Flüssigkeiten nicht vor. Es besteht jedoch ein erhebliches Interesse an diesen Problemen, da die Grundlagen elektronischer Prozesse in dielektrischen Flüssigkeiten viel weniger verstanden sind. Flüssige Edelgase oder Kohlenwasserstoffe werden als Detektionsmedien in Ionisationskammern für die Hochenergiephysik eingesetzt. In Hochspannungsgeräten dienen dielektrische Flüssigkeiten als Isolierstoff und Kühlmedium. Kohlenwasserstoffe werden oft als Modellsysteme für Prozesse in Polymeren oder biologischer Materie zu Untersuchungen herangezogen.

Mit der vorliegenden Arbeit soll daher ein Beitrag zum Problem der lichtinduzierten Ladungsträgererzeugung in Kohlenwasserstoffen und verwandten Verbindungen geleistet werden. Neben reinen Flüssigkeiten sollten auch dotierte Systeme untersucht werden, um die Rolle hochangeregter Zustände von Gastmolekülen beim Prozeß der Ladungsträgerseparation nachzuweisen. Als Meßgrößen kommen die Photoleitung und die optische Absorption der reinen Flüssigkeiten und Lösungen in Frage.

In den folgenden Kapiteln 2 und 3 werden Modellvorstellungen und bisherige Ergebnisse zur Photoleitung reiner und dotierter unpolarer dielektrischer Flüssigkeiten und physikalisch verwandter Festkörper (Molekül- und Edelgaskristalle) berichtet. Kap. 2 enthält daneben eine kurze Darstellung der elektronisch angeregten Molekülzustände, die für den Photoionisationsprozeß

von Bedeutung sind. In Kap. 4 wird ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen gegeben. Die experimentelle Durchführung wird in Kap. 5 beschrieben. Daran schließen sich in Kap. 6 die Ergebnisse und deren Diskussion an. Die sich daraus ergebenden Modellvorstellungen zur Photoionisation in unpolaren Flüssigkeiten enthält Kap. 7.

2. ELEKTRONISCHE ANREGUNG UND IONISATION DURCH LICHTABSORPTION IN GASEN UND MOLEKÜL- UND EDELGASKRISTALLEN

2.1 Elektronisch angeregte Zustände

2.1.1. Isolierte Atome und Moleküle

Für Photonenenergien unterhalb der Schwelle für Dissoziation und Ionisation führt die Absorption in der Gasphase zu diskreten angeregten Zuständen. Diese Zustände lassen sich grob in zwei Klassen einteilen: Valenzzustände und Rydberg-Zustände. Valenzzustände reflektieren die Struktur des gesamten Moleküls, und die Elektronenorbitale können über das gesamte Molekül ausgedehnt sein. Rydberg-Zustände werden durch die Gleichung

$$E_n = IP - R/(n - \delta)^2 \qquad (2.1)$$

beschrieben, in der E_n die Energie des n-ten Zustandes und n die Quantenzahl des Zustandes bedeuten. IP ist das Ionisationspotential, zu dem die Serie von Zuständen konvergiert, R ist die Rydberg-Konstante, R = 13,6 eV und δ der Quantendefekt. Für atomaren Wasserstoff ist $\delta = 0$, und der erste Rydberg-Übergang tritt bei E = 10,2 eV auf, d.h. bei drei Vierteln des Ionisationspotentials. Auch bei Molekülen ist im allgemeinen der erste Rydberg-Übergang eines Moleküls bei etwa drei Vierteln seines Ionisationspotentials zu erwarten.

Für den mittleren Abstand des Rydberg-Elektrons vom Kern $\langle r \rangle$ gilt (Bethe und Salpeter, 1957)

$$\langle r \rangle_{n,l} = \frac{a_o}{2}(3(n - \delta)^2 - l(l + 1)) \qquad (2.2)$$

mit a_o dem Bohr'schen Radius und l der Drehimpulsquantenzahl.

Die Identifizierung von Rydberg-Zuständen mit großen n ist aus folgenden Gründen schwierig: Aus der Rydberg-Formel (Gl.(2.1)) geht hervor, daß unterhalb des Ionisationspotentials unendlich viele diskrete Zustände existieren. Die Zustandsdichte wächst stark mit n an. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom Grundzustand fällt jedoch wie n^{-3} ab. Ferner sind Rydberg-Zustände wegen ihrer relativ großen Ausdehnung, die mit n^2 anwächst (s. Gl.(2.2)), empfindlich gegenüber äußeren Störungen. Sie lassen sich daher experimentell relativ einfach von angeregten Valenzzuständen unterscheiden, deren räumliche Ausdehnung von ähnlicher Größe ist wie die des Grundzustandes (Robin 1974, B.I).

Oberhalb des ersten Ionisationspotentials (die Energie, die notwendig ist, um das am schwächsten gebundene Elektron abzulösen) liegt ein Kontinuum ionisierter Zustände. Diese Kontinuumszustände entsprechen einem freien Elektron mit einer kinetischen Energie E_{kin} und einem positiven Ion im Grundzustand. E_{kin} ergibt sich aus der Differenz von absorbierter Photonenenergie und Ionisationspotential. Dieses Kontinuum ist überlagert von vielen anderen Ionisationskontinua, die einem Ion in einem vibronisch und/oder elektronisch angeregten Zustand und einem freien Elektron entsprechen. Falls ein Molekül ein Quant absorbiert, dessen Energie ausreicht, verschiedene Arten ionisierter Zustände zu erzeugen, läßt sich die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der möglichen Prozesse quantenmechanisch vorhersagen. Diese Wahrscheinlichkeiten hängen von der Struktur des Moleküls und von der Photonenenergie ab.

Die Absorptionsspektren der Mehrelektronenatome und Moleküle weisen für Energien oberhalb des ersten Ionisationspotentials dem Ionisationskontinuum überlagerte scharfe Strukturen auf, die die Existenz diskreter Zustände oberhalb des ersten Ionisationspotentials zeigen. Das können z.B. Rydberg-Zustände sein, die zu einem höheren Ionisationspotential konvergieren. Wegen ihres Energieinhaltes können sie zur Ionisation beitragen. Der zugehörige Prozeß heißt Autoionisation. Bei isolierten Atomen ist die Autoionisationswahrscheinlichkeit bis auf sehr wenige Ausnahmen (Berkowitz, 1979) gleich eins, da der alternative Zerfallskanal, die Lichtemission, eine wesentlich geringere Wahrscheinlichkeit besitzt. In molekularen Systemen dominieren jedoch häufig andere Prozesse, wie die Dissoziation des Moleküls in neutrale Fragmente oder die strahlungslose Relaxation des Moleküls.

2.1.2. Kristalle und Flüssigkeiten

In der kristallinen Phase werden die elektronisch angeregten Zustände durch das Bändermodell beschrieben. Aus den in Kap. 1 genannten Gründen beschränken wir uns auf die Diskussion des elektronischen Energiespektrums von Molekülkristallen, Edelgaskristallen und unpolaren Flüssigkeiten.

Die Spektren der Molekülkristalle weisen nur eine geringe Verbreiterung der Energieniveaus und eine Verringerung der Bindungsenergie der Elektronen gegenüber den Gasphasenspektren auf (siehe z.B. Grobman und Koch, 1979). Das zeigt z.B. der Vergleich der Photoemissionsspektren organisch unpolarer Moleküle in der Gasphase mit den entsprechenden in der kristallinen Phase. Bergman und Jortner (1974) weisen jedoch darauf hin, daß eine Beschreibung der Molekülkristalle durch "enge" Valenz- und Leitungsbänder (0,01 eV bis 0,1 eV) nicht ausreichend ist. Da die energetische Breite der Bänder klein ist gegenüber der intramolekularen Schwingungsfrequenz, spalten die Bänder vibronisch auf. Einen Hinweis auf die vibronische Aufspaltung des untersten Leitungsbandes liefern z.B. Photoinjektionsexperimente an Anthracenkristallen (Baessler et al., 1969).

Eine wichtige Größe zur Beschreibung des Energiespektrums der Elektronen in Molekülkristallen, Edelgaskristallen und unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten ist die Lage der Leitungsbandkante relativ zum Vakuum, V_o. In Abb. 2.1 sind die Energie V_o, die Excitonenniveaus und die energetische Lage der Bänder in einem einfachen Isolator, wie er z.B. durch die kondensierten Edelgase repräsentiert wird, schematisch dargestellt. Die Energie V_o, die der eines thermischen Elektrons an der Unterkante des Leitungsbandes entspricht, wird durch das Zusammenwirken zweier Wechselwirkungen bestimmt (Springett et al., 1968; Copeland et al., 1970). Die eine Wechselwirkung ist anziehend und von langer Reichweite. Sie beruht auf einer Polarisation des Mediums. Die andere Wechselwirkung ist abstoßend und von kurzer Reichweite. Sie wird durch die Streuung des Elektrons durch die Atome oder Moleküle des Mediums verursacht. Dominiert die anziehende Wechselwirkung, nimmt V_o einen negativen Wert an. Überwiegt die abstoßende Wechselwirkung, wird V_o positiv. Typische V_o-Werte für unpolare Flüssigkeiten liegen zwischen + 1 eV (flüssiges Helium, T = 4,2K) und -0,6 eV (flüssiges Tetramethylsilan, T = 295K).

Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften unpolarer dielektrischer Flüssigkeiten ist die Elektronenbeweglichkeit μ. Die Größe der Beweglichkeit ist gegeben durch $\mu = v_D/F$. v_D ist die Driftgeschwindigkeit, die die Exzeßelektronen in der Flüssigkeit bei einem äußeren elektrischen Feld F annehmen. Eine Reihe von Publikationen sind erschienen, die eine Übersicht über die Untersuchungen an Exzeßelektronen in flüssigen Edelgasen und flüssigen Kohlenwasserstoffen geben (W.F.Schmidt, 1976; Davis und Brown, 1975). Die Zustände, die ein Elektron in der Flüssigkeit annehmen kann, lassen sich in zwei Klassen unterteilen: lokalisierte und delokalisierte. Der delokalisierte Zustand entspricht dem eines Leitungselektrons in einem Metall oder Halbleiter. Derartige Elektronen bezeichnet man auch als quasifrei.

In den flüssigen Edelgasen Argon, Xenon und Krypton und den polyatomaren Flüssigkeiten, die aus Molekülen von beinahe sphärischer Symmetrie bestehen (z.B. Neopentan), bewegen sich die Elektronen in delokalisierten Zuständen. Daher ist die Elektronenbeweglichkeit in diesen Flüssigkeiten groß. Die Beweglichkeit quasifreier Elektronen nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur wegen der anwachsenden Phononenstreuung ab. In flüssigen Kohlenwasserstoffen geringer Elektronenbeweglichkeit (z.B. n-Pentan) ist die Beweglichkeit jedoch thermisch aktiviert, mit Aktivierungsenergien von wenigen Zehnteln eV. Der Elektronentransport erfolgt hier durch stochastische, thermisch aktivierte Sprünge der Elektronen zwischen benachbarten Fallen in der Flüssigkeit ("hopping"-Modell).

In der Tabelle 0 sind Elektronenbeweglichkeiten für die Flüssigkeiten angegeben, die im Rahmen dieser Arbeit bearbeitet wurden. Daneben sind Werte für die flüssigen Edelgase Ar, Kr, Xe aufgeführt. Es wird sich später zeigen (siehe Kap. 6), daß dieselben elektronischen Eigenschaften der Flüssigkeiten, die die Elektronenbeweglichkeit bestimmen, in charakteristischer Weise den Photoionisationsprozeß modifizieren.

Tabelle 0 - Elektronenbeweglichkeiten unpolarer dielektrischer Flüssigkeiten (Allen, 1976; W.F.Schmidt, 1977; Takeda et al., 1971)

Flüssigkeit	T(K)	$\mu(cm^2V^{-1}s^{-1})$
Argon	85	475
Krypton	117	1800
Xenon	163	2200
n-Pentan	296	0,16
iso-Pentan	296	5,0
Neopentan	296	68
Cyclopenten	296	1,3
3-Methylpentan	296	0,22
Neohexan	296	10
Tetramethylethylen	293	5,8
Cyclohexan	296	0,35
2,2,4-Trimethyl-pentan	296	7
Tetramethyl-silan	296	90
Tetramethyl-germanium	296	90
Tetramethylzinn	296	70
Hexamethyldisilan	296	20
Triethylsilan	296	0,5

Die Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Valenz- ins Leitungsband anzuheben, bezeichnet man als optisches Ionisationspotential E_g (siehe Abb.2.1). Es ist gegeben durch (Raz und Jortner, 1971):

$$E_g = IP + P_+ + V_o + E_v \tag{2.3}$$

wobei IP das Ionisationspotential in der Gasphase ist. P_+ beschreibt die elektrostatische Polarisierungsenergie des Mediums durch das positive Ion. E_v ist gegeben durch die Energiedifferenz zwischen dem Schwerpunkt und der oberen Kante des Valenzbandes, die ungefähr der halben Breite des Valenzbandes entspricht. Für die Berechnung von P_+ in flüssigen Kohlenwasserstoffen schlug Holroyd (1972) die Born'sche Gleichung

$$P_+ = -(e^2/8\pi\varepsilon_o\, \varepsilon_r\, R_I)\, (1 - \varepsilon_r^{-1}) \tag{2.4}$$

vor, die die Polarisationsenergie P_+ eines Teilchens mit dem Radius R_I und der Ladung e in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε_r angibt. Messing und Jortner (1977) zeigten, daß Gl. (2.4) eine gute Näherung für P_+ darstellt.

Im allgemeinen lassen sich Einelektron-Anregungen von reinen Molekülkristallen und Edelgaskristallen in folgende Kategorien einteilen (Jortner, 1974):

a) Übergänge zwischen Bändern, die zu freien Elektron-Loch-Paaren führen. Diese Übergänge bezeichnet man als Interbandübergänge.

b) Gebundene Excitonen unterhalb der Schwelle für den Interbandübergang mit der geringsten Anregungsenergie Eg.

c) Metastabile Excitonen oberhalb der Schwelle für Interbandübergänge. Diese Excitonen heißen metastabil, weil sie in ein freies Elektron-Loch-Paar zerfallen können (Autoionisation).

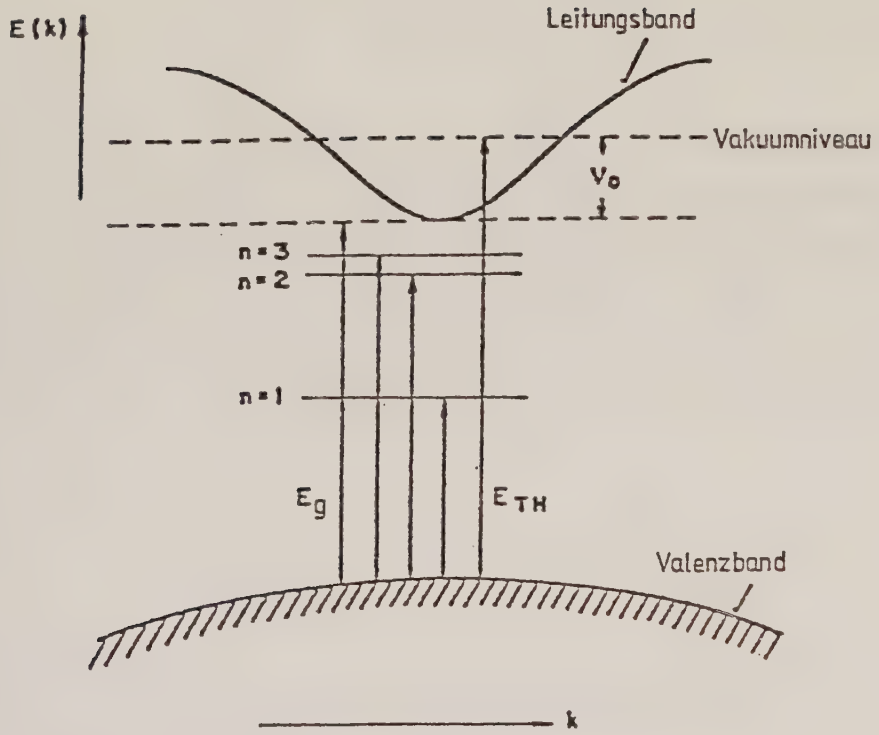


Abb. 2.1 - Schematische Darstellung der Energiezustände eines reinen Isolators
(nach Jortner und Gaathon, 1977)

Die experimentelle Beobachtung von Interbandübergängen in Molekülkristallen und Edelgaskristallen ist schwierig, weil sie häufig von starken Übergängen in metastabile Excitonenniveaus überlagert sind. Beobachtet wurden reine Interbandübergänge bei festem Wasserstoff und festem Deuterium (Baldini, 1965; Gedanken et al., 1973).

Die Excitonen lassen sich in zwei Kategorien einteilen: Die Wannier-Excitonen und die Frenkel-Excitonen. Das Wannier-Exciton ist ein Elektron-Loch-Paar, bei dem der Abstand der Ladungsträger einige Gitterkonstanten beträgt. Es entspricht einem wasserstoffähnlichen Atom. Die Energieeigenwerte E_n sind gegeben durch (siehe auch Abb. 2.1)

$$E_n = E_g - G/n^2, \qquad n = 1,2,3,... \tag{2.5}$$

mit der Bindungsenergie des Excitons G/n^2,

$$G = 13,6\ m^*/\varepsilon_r^2(eV)$$

m^* ist die effektive reduzierte Masse des Excitons.

Im Gegensatz zum Wannier-Exciton ist ein Frenkel-Exciton ein angeregter Zustand, der an einem einzelnen Atom bzw. Molekül lokalisiert ist und die Fähigkeit besitzt, von einem Atom bzw. Molekül zum anderen entsprechend der Kopplung zwischen den Nachbarn weiterzuspringen.

Zahlreiche Beobachtungen von Wannier-Excitonen wurden in festen Edelgaskristallen gemacht (siehe z.B. Jortner, 1974). Gebundene und metastabile Frenkel-Excitonen wurden in aromatischen Molekülkristallen beobachtet (siehe z.B. Bergman und Jortner, 1974).

2.1.3. Dotierte Kristalle und Flüssigkeiten

Analog zu Gl. (2.3) gilt für das Ionisationspotential E_g eines Gastatoms bzw. -moleküls in der kondensierten Phase

$$E_g = IP + P_+ + V_o \qquad (2.6)$$

mit dem Gasphasenionisationspotential des Gastmoleküls IP. Die Energieniveaus sind in Abb. 2.2 schematisch dargestellt

Atome bzw. Moleküle, die unter isolierten Bedingungen, d.h. in einem Gas geringer Dichte, angeregt werden, zeigen ein recht unterschiedliches Verhalten, wenn sie die Anregung als Gastatom bzw. -molekül in einem dichten Medium erfahren. In dem Fall, da sie sich in einem Molekülkristall oder auch in einer unpolaren Flüssigkeit befinden, tragen zwei verschiedene Effekte zu diesem Unterschied bei. Erstens ist das dichte Medium eine Senke für die Schwingungsenergie. Zerfallskanäle angeregter Molekülzustände, die über vibronisch angeregte Zustände verlaufen, werden durch das umgebende Medium beeinflußt (Diestler, 1976).

Der zweite Effekt besteht in einer Veränderung des Elektronenpotentials durch das Wirtsmedium. Das führt zu einer Verschiebung und Verbreiterung der Absorptionslinien. Die Stärke der Beeinflussung hängt von der räumlichen Ausdehnung des angeregten Zustandes und von der Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit den Wirtsmolekülen ab. Im folgenden beschränken wir uns auf die Diskussion angeregter Gastmolekülzustände.

Bei der Absorption durch Valenzzustände von Gastmolekülen in dichten Dielektrika beobachtet man im allgemeinen eine geringe Rotverschiebung. Die Größe der Verschiebung wächst mit steigender Polarisierbarkeit des Mediums und mit steigender Intensität des optischen Übergangs (Longuett-Higgins und Pople, 1957).

Spektroskopische Untersuchungen der Rydberg-Zustände von Gastmolekülen in Molekülkristallen zeigen, daß es im allgemeinen nur möglich ist, den ersten angeregten Rydberg-Zustand mit seinem entsprechenden Zustand in der

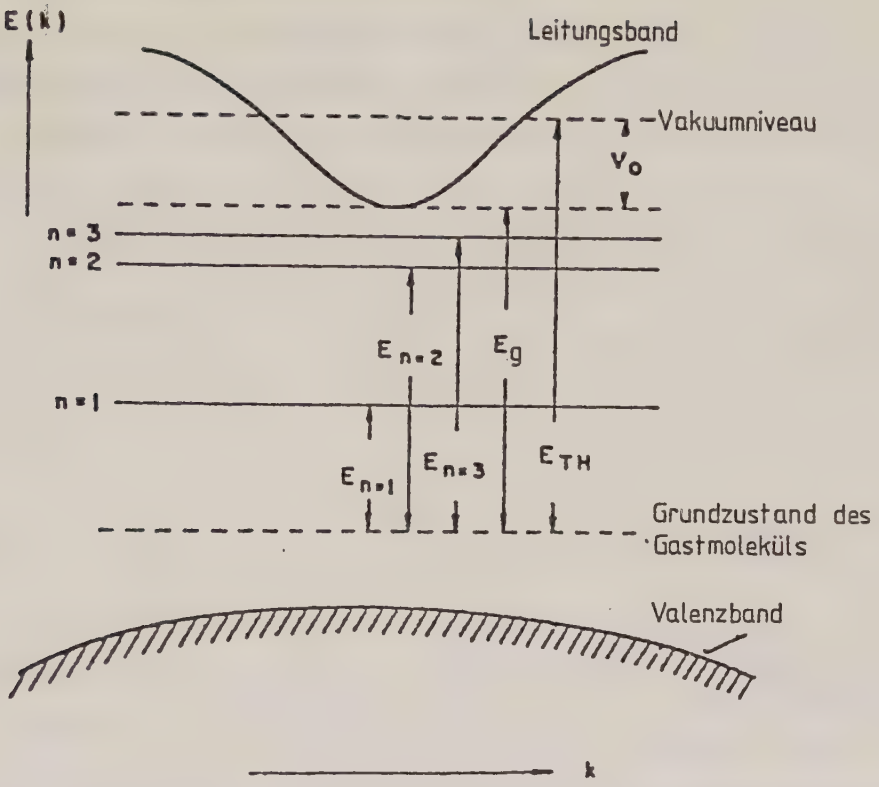


Abb.2.2 - Schematische Darstellung der Energiezustände eines Gastmoleküls in einem Isolator (nach Jortner und Gaathon, 1977)

Gasphase zu identifizieren. Es wird eine Blauverschiebung und eine Linienverbreiterung beobachtet (Jortner, 1974). Der erste Rydberg-Zustand von Methyliodid z.B. ist in festem Methan um 0,62 eV und in festem Tetrafluorkohlenstoff um 1,6 eV blauverschoben. In Tetrafluorkohlenstoff wurde eine Linienverbreiterung von 0,29 eV und in festem Krypton von 0,07 eV gemessen. Ein Wert für festes Methan liegt nicht vor, die Verbreiterung wird aber wahrscheinlich ähnlich wie in SKr sein, da die Elektronenbeweglichkeiten in beiden Materialien ähnlich groß sind (Robin, 1974, B.I. S.168).

Hochangeregte Zustände von Gastmolekülen in Edelgaskristallfallen werden sehr gut durch das Wannier-Modell beschrieben (z.B. CH_3I/SXe, C_2H_2/SNe u.a., Gedanken et al.,1973). Wir erhalten ihre Energieeigenwerte E_n (Abb.2.2) durch Modifizierung der Gl. (2.5)

$$E_n = E_g - \frac{13.6 \cdot m_e^*}{\varepsilon_r^2 \, n^2} \qquad (2.7)$$

E_G ist das Ionisationspotential aus Gl. (2.5), m_e^* ist die reduzierte Masse des Elektrons im Leitungsband. Da die excitonische Serie E_n gegen die Unterkante des Leitungsbandes konvergiert, läßt sich aus absorptionsspektroskopischen Daten das Ionisationspotential E_g ermitteln. Aus. Gl.(2.7) folgt, daß in die Bestimmung der Energie der Wannier-Zustände sowohl Eigenschaften des Gastes (IP, R_I) wie auch der Matrix (m_e^*, ε_r, V_o) eingehen.

In den festen Edelgasen Ar, Kr, Xe sind hohe Elektronenbeweglichkeiten beobachtet worden (Miller, Howe und Spear, 1968), was auf eine geringe Elektron-Atom-Wechselwirkung hinweist. Offensichtlich ist auch für die gebundenen Elektronen-Ionen-Paare des Gastmoleküls diese Wechselwirkung schwach, so daß sich die exzitonischen Zustände gut ausbilden können. Im allgemeinen führt jedoch bei stärkerer Wechselwirkung zwischen Elektron und Wirtsmedium die bereits erwähnte Linienverbreiterung und die Überlagerung von Valenzzuständen zu einer Unterdrückung der Wannier-Zustände, so daß ihr spektroskopischer Nachweis schwierig ist. Auf die besondere Rolle der Elektronenbeweglichkeit wird später bei der Diskussion der eigenen Messungen noch ausführlicher eingegangen werden.

2.2 Ladungsträgererzeugung und Quantenausbeute der Photoleitung

Die Beschreibung der Ladungsträgererzeugung durch Photoionisation in einem kondensierten Medium, z.B. in kristallinem Anthracen oder in einem flüssigen Edelgas, erfolgt unter der Annahme, daß der Prozeß in zwei aufeinanderfolgenden Schritten abläuft (siehe z.B. Lipsky, 1981, Bounds et al., 1981, Bergman and Jortner, 1974). Der erste Schritt ist die durch die Absorption eines Photons erzeugte Bildung eines Elektron-Ion-Paares, das durch die Coulomb-Anziehung gebunden ist. Zur Ausbildung eines gebundenen Elektron-Ion-Paares auch für Photonenenergien oberhalb der Ionisationsschwelle kommt es, weil das Elektron seine kinetische Energie durch elastische und inelastische Streuung an die Moleküle der Umgebung abgibt, bis es auf thermische Energie abgekühlt ist (Thermalisierung). Seinen Abstand vom positiven Ion, den es dann erreicht hat, bezeichnet man als Thermalisierungslänge r. Der zweite Schritt ist der Prozeß der Trennung dieses Ladungsträgerpaares. Die Ladungsträger unterliegen der Diffusion, die entweder zur Rekombination des Elektron-Ion-Paares oder zu seiner Dissoziation führt; im letzteren Fall produzieren sie einen Photostrom in einem äußeren elektrischen Feld. Je stärker das Feld und je höher die Temperatur, desto größer wird die Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation.

Wir schreiben daher für die Quantenausbeute der Ladungsträgererzeugung ϕ, die als die pro absorbiertes Photon erzeugte Anzahl von Elektronen definiert ist, $\phi = \phi_i \cdot P_3$. Die Größen ϕ_i , die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Elektron-Ion-Paares pro Photon, und P_3, die Wahrscheinlichkeit der Trennung desselben in einem äußeren elektrischen Feld, werden im folgenden analysiert.

Bei der Beschreibung des Ladungsträgererzeugungsprozesses wird im allgemeinen angenommen, daß ϕ_i nur von der Photonenenergie E abhängt, $\phi_i = \phi_i(E)$, und von einem äußeren elektrischen Feld F und der Temperatur T unabhängig ist.

Folgende photophysikalische Prozesse können zur Ladungsträgererzeugung beitragen:

a) Interband-Übergänge, d.h. ein Elektron wird ins Leitungsband angeregt.

b) Autoionisation von metastabilen Zuständen, d.h. Zuständen, deren Anregungsenergie größer als das Ionisationspotential in der kondensierten Phase ist. Bei den metastabilen excitonischen Zuständen kann es sich sowohl um Zustände mit Frenkel-Charakter als auch mit Wannier-Charakter handeln.

c) Absorption von Photonen unterhalb der Schwelle für den energetisch niedrigsten Interband-Übergang. Dazu gehört die optische Anregung von Wannier-Zuständen, weil sie ein gebundenes Elektron-Ion-Paar repräsentieren, das thermisch dissoziieren kann.

Theoretische wie experimentelle Untersuchungen zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit für Interband-Übergänge organischer Molekülkristalle sehr klein ist (Druger, 1972; Jortner, 1968). Dies sollte daher auch in unpolaren organischen Flüssigkeiten der Fall sein und erlaubt somit, den Beitrag der Interband-Übergänge zur primären Quantenausbeute, ϕ_i zu vernachlässigen.

Die Autoionisation von metastabilen Frenkel-Excitonen wurde von Bergman und Jortner (1974) zur Beschreibung der experimentellen Energieabhängigkeit von $\phi_i(E)$ in kristallinem Anthracen postuliert. Diese theoretische Deutung der Energieabhängigkeit der primären Quantenausbeute wurde von Bounds et al. (1981) kritisiert. Sie stellten ihr ein Modell gegenüber, das auf der direkten optischen Erzeugung von gebundenen Elektron-Ion-Paaren basiert.

Eine quantenmechanische Beschreibung des Thermalisierungsprozesses geben Abell und Funabashi (1972). Unter der Voraussetzung, daß sich die elektronischen Zustände als ebene Wellen beschreiben lassen, erhalten sie für die Verteilung der Separationsabstände zwischen Elektron und positivem Ion

$$g(r) = (4\pi r^2 b)^{-1} \exp(-r/b) \qquad (2.8)$$

b ist die "mittlere" Thermalisierungslänge. Sie ist durch die Energieverluste bestimmt, die das Elektron bei seiner Bewegung weg vom positiven Ion erleidet. Da die kinetische Energie der Photoelektronen in den hier besprochenen Experimenten nicht zur Anregung optischer Niveaus ausreicht, wird im we-

sentlichen Energie zur Anregung von Molekülschwingungen und Rotationen verbraucht ($\Delta E = 0{,}1 \ldots 0{,}01$ eV). In flüssigen und festen Edelgasen ist nur die elastische Streuung als Energiesenke wirksam ($\Delta E/E_{kin} = 2\, m_e/M$, M = Masse des Edelgasatoms).

Bisher haben wir die Prozesse betrachtet, die zur Bildung eines thermalierten Ladungsträgerpaares führen. Die Wahrscheinlichkeit P_3, daß das Ladungsträgerpaar dissoziiert, wurde von Onsager (1938) berechnet.

$$P_3(\underline{r}, \underline{F}, T) = \exp(-r_o/r)\ (1 + w(\underline{r}, \underline{F}, r_o) \tag{2.9}$$

mit $r_o = e^2/4\pi\varepsilon_o\varepsilon_r kT$, e ist die Elementarladung, ε_r die dielektrische Konstante des Mediums, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die Funktion $w(\underline{r}, \underline{E}, r_o)$ kann in eine unendliche Reihe entwickelt werden mit Koeffizienten, die von r, ε_r, T und dem Winkel zwischen $\underline{r}$ und $\underline{F}$ abhängen.

Die ersten Terme von Gl. (2.9) lauten

$$P_3(\underline{r}, \underline{F}, T) = \exp(-r_o/r)\ \{1 + \left(\frac{e}{kT}\right)\frac{1}{2!}\ r_o F + \left(\frac{e}{kT}\right)^2 \frac{1}{3!}\ r_o\left(\frac{r_o}{2} - r\right) F^2 + \left(\frac{e}{kT}\right)^3 \frac{1}{4!}\ r_o\left(r^2 - r_o\, r + \frac{r_o^2}{6}\right) F^3 + \ldots\} \tag{2.10}$$

Wenn F = 0, dann ist $w(\underline{r}, \underline{F}, r_o) = 0$ und die Entkommwahrscheinlichkeit gleich $\exp(-r_o/r)$. In den meisten nichtpolaren Flüssigkeiten ist $\varepsilon_r = 2$, und daher wird $r_o = 289$ Å bei T = 290K. Die beobachtete Ausbeute von Photoelektronen pro absorbiertes Photon $\phi(E, F)$ bei einer bestimmten Photonenenergie E ist dann gegeben durch das Produkt der Wahrscheinlichkeit $\phi_i(E)$, das ein Elektron-Ion-Paar bei Absorption eines Photons der Energie E gebildet wird, und der Wahrscheinlichkeit, $g(\underline{r}, b, T)\, d\underline{r}$, daß das Elektron zwischen $\underline{r}$ und $\underline{r} + d\underline{r}$ thermalisiert, und der Entkommwahrscheinlichkeit $P_3(\underline{r}, \underline{F}, T)$, d.h.

$$\phi(E, F, T) = \phi_i(E) \int d\underline{r}\, g(\underline{r}, b, T)\, P_3(\underline{r}, \underline{F}, T) \tag{2.11}$$

Die Onsager-Theorie ist zur Beschreibung der Feldstärke- und Temperaturabhängigkeit der Effizienz der Ladungsträgererzeugung erfolgreich angewendet worden, wie z.B. bei der γ-Radiolyse unpolarer Flüssigkeiten (Schmidt und Allen , 1970) und Polymerer (Hughes, 1971), der Photoleitung von amorphem Selen (Pai und Enck, 1975) und kristallinem Anthracen (Chance und Braun, 1973; Batt et al., 1969).

3. BISHERIGE UNTERSUCHUNGEN ZUR PHOTOLEITUNG IN UNPOLAREN FLÜSSIGKEITEN UND LÖSUNGEN

3.1 Experimentelles

Bei der Messung der Photoleitung registriert man die durch photonische Anregung erzeugten Ladungsträger als Photostrom in Abhängigkeit der Photonenenergie, der elektrischen Feldstärke und der Temperatur. Ferner untersucht man den Einfluß von Fremdmolekülen (z.B. elektronenanlagernde Substanzen) auf den Photostrom. Die Methode der Photoleitung stellt den empfindlichsten Nachweis der Ladungsträgererzeugung dar.

Prinzipiell bestehen die Meßzellen, die bei den meisten Untersuchungen zur Photoleitung dotierter und reiner unpolarer dielektrischer Flüssigkeiten benutzt werden, aus einem Plattenkondensator, in dem sich die Flüssigkeit befindet. Das Licht tritt entweder durch eine Elektrode oder parallel zu den Elektroden in die Flüssigkeit ein.

Eine andere Elektrodengeometrie wurde von Steinberger und Mitarbeitern gewählt. Auf einer MgF_2-Platte wurden zwei ineinandergreifende Kammelektroden aufgebracht. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgt dann parallel zur Oberfläche.

Alternative Methoden zum Nachweis der Ladungsträger sind die Absorptionsspektroskopie von Ionen und Elektronen oder die Löschung der Rekombinationsfluoreszenz. Neben einer wesentlich geringeren Empfindlichkeit besitzt die absorptionsspektroskopische Detektion von erzeugten Ladungsträgern gegenüber der Photoleitung folgenden Nachteil: Eine Bestimmung der Quantenausbeute ϕ ist nur bei Kenntnis der Absorptionskoeffizienten der betreffenden Ionen bzw. Elektronen möglich.

Unter Rekombinationsfluoreszenz versteht man die Fluoreszenz, die bei der Rekombination eines Elektron-Ion-Paares auftritt. Die Rekombination führt zu energetisch angeregten Zuständen S_n, die oberhalb des fluoreszierenden Zustandes (in organischen Molekülen ist dies im allgemeinen der angeregte Singulett-Zustand S_1) liegen (Birks, 1970). Der durch Rekombination erzeugte

Zustand S_n geht mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den Zustand S_1 über, der zum Grundzustand relaxiert und dabei mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit fluoresziert. Bullot et al. (1980) entwickelten ein Verfahren, um aus der Abhängigkeit der Intensität der Rekombinationsfluoreszenz von der äußeren Feldstärke die Quantenausbeute ϕ zu bestimmen. Neben der Löschung der Rekombinationsfluoreszenz durch ein äußeres Feld tritt auch Löschung durch elektronegative Fremdmoleküle auf, da diese ein Elektron anlagern können. Die Rekombination von diesen negativen Ionen mit den positiven führt im allgemeinen in einen nicht-fluoreszenzfähigen Zustand (Fuchs et al., 1972).

3.2 Photoleitung dotierter unpolarer dielektrischer Flüssigkeiten

Der Großteil der bisherigen Untersuchungen zur Photoleitung in unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten wurde an Systemen durchgeführt, die dotiert waren. Photoionisiert wurde eine in der Flüssigkeit gelöste Substanz, deren Ionisationspotential um einige Elektronenvolt kleiner ist als das des Lösungsmittels. Eine Substanz, die wegen ihres kleinen Ionisationspotentials sehr häufig verwendet wurde, ist das aromatische Amin TMDP. Die Photoleitungsschwelle, definiert als Schwelle für das Auftreten eines Photostromes von TMPD, wurde in vielen verschiedenen organischen dielektrischen Flüssigkeiten bestimmt (Holroyd und Russel, 1974). Das Ionisationspotential in der Flüssigkeit E_g wurde zu dem Ionisationspotential in der Gasphase IP durch Gl. (2.6) in Beziehung gesetzt. Je nach Art der unpolaren organischen Flüssigkeit variiert V_o von $\approx +0,2$ bis $-0,6$ eV und P_+ beträgt etwa $-1,5$ eV. Die nach Gl. (2.6) zu erwartende Reduktion des Ionisationspotentials wurde durch die Photostrommessungen an TMPD und an 1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2'-Biimidazolidinyliden (TMBI) in verschiedenen Flüssigkeiten (Nakato und Tsubomura, 1975) bestätigt.

Weitere intensive Untersuchungen wurden über die Abhängigkeit der Quantenausbeute ϕ von der angelegten elektrischen Feldstärke an TMPD in einer Reihe verschiedener unpolarer dielektrischer Flüssigkeiten durchgeführt. Zur Bestimmung von ϕ dienten sowohl Photostrommessungen (Holroyd and Russel, 1974) wie auch die Methode der Löschung der Rekombinationsfluoreszenz durch

das elektrische Feld (Bullot et al., 1980). Die experimentell erhaltenen Werte für $\phi(E,F)$ ließen sich mit der Onsager-Theorie, Gl. (2.10), analysieren. Es zeigte sich jedoch, daß die Wahl der Verteilungsfunktion $g(r,b)$ nicht eindeutig ist. Der aus Gl. (2.11) ermittelte Wert für die primäre Quantenausbeute ϕ_i von TMPD ist abhängig von der Wahl der Verteilungsfunktion. Wird z.B. eine exponentielle Verteilungsfunktion benutzt, so ist $\phi_i = 0,5$, für eine Gauß-Verteilung erhält man $\phi_i = 0,28$ aus den Photoleitungsdaten von TMPD in Tetramethylsilan bei E = 6,05 eV (Baird et al., 1981). Die genannten Untersuchungen zeigten ferner, daß $\phi_i(E)$ für Energien, die einige Zehntel eV oder mehr oberhalb der Photoleitungsschwelle liegen, nur schwach variiert. In der Nähe der Photoleitungsschwelle wurden keine Werte für ϕ_i angegeben. Die Abhängigkeit ϕ_i vom Lösungsmittel ist relativ schwach im Vergleich zum Parameter b, der die "mittlere Thermalisierungslänge" beschreibt. Obwohl der absolute b-Wert sehr empfindlich von der Wahl der Verteilungsfunktion abhängt, zeigt sich, daß b unabhängig von dieser Wahl anwächst, je mehr sich die Moleküle des Lösungsmittels der Kugelsymmetrie nähern. Der Grund dieser Lösungsmittelabhängigkeit ist nicht vollständig verstanden. Qualitativ zeigt diese Lösungsmittelabhängigkeit der Thermalisierungslänge ein ähnliches Verhalten wie die V_o-Werte und die Beweglichkeit von Exzess-Elektronen in diesen Flüssigkeiten (Davis und Brown, 1975). Daher ist z.B. die Quantenausbeute ϕ von TMPD in einer unpolaren organischen Flüssigkeit mit kleiner Elektronenbeweglichkeit wie n-Hexan etwa drei Größenordnungen kleiner als in einer Flüssigkeit hoher Beweglichkeit, wie Tetramethylsilan.

Die Quantenausbeute ϕ von TMPD zeigt die nach der Onsager-Theorie zu erwartende Temperaturabhängigkeit: $\ln \phi \sim 1/\varepsilon_r T$ (Holroyd and Russel, 1974).

Untersuchungen über die Fluoreszenzlöschung von optisch angeregten TMPD-Molekülen in unpolaren organischen Flüssigkeiten durch elektronegative Moleküle, perchlorierte und perfluorierte Kohlenwasserstoffe, wurden von Wu und Lipsky (1977) durchgeführt. Sie beobachteten, daß in Abwesenheit von Löschern die Fluoreszenzquantenausbeute bis zu Photonenenergien etwa 1 eV oberhalb der Photoleitungsschwelle konstant ist. Befinden sich Löscher in der Lösung, so sinkt die Fluoreszenzausbeute abrupt ab einer Anregungsenergie, die genau der Schwellenenergie der Photoleitung

entspricht. Für Löscherkonzentration kleiner als 10^{-2}M verhält sich die Fluoreszenzlöschung nach der Stern-Volmer-Kinetik (Birks, 1970). Daraus folgerten Wu und Lipsky, daß der Zustand, mit dem der Löscher reagiert, nicht das thermalisierte Elektron ist, sondern ein kohärenter angeregter Zustand, eine Vorstufe (precursor) des thermalisierten Elektron-Ion-Paares.

Unter der Annahme, daß die Reaktion eines Löschers mit dieser Vorstufe zu einem Zustand führt, der weder zur Rekombinationsfluoreszenz noch zur Bildung eines thermalisierten Elektron-Ion-Paares beiträgt, ergibt sich für die Konzentrationsabhängigkeit der Photostromlöschung die Stern-Volmer-Beziehung (Lee und Lipsky, 1982)

$$J_o / J_L = 1 + K_L c_L \qquad (3.1)$$

mit J_o und J_L dem Photostrom in Abwesenheit bzw. bei der Löscherkonzentration c_L und der Löschkonstanten K_L.

3.3 Photoleitung reiner Flüssigkeiten

Photoleitungsexperimente an reinen unpolaren Flüssigkeiten sind bisher nicht sehr häufig durchgeführt worden, da zur Einphotonenionisation Lichtquellen notwendig sind, deren Emission im Vakuum UV liegt. Nach einem mehr qualitativen Bericht von Vermeil et al. (1964) über die Photoleitung einiger flüssiger Kohlenwasserstoffe begannen Casanovas und Mitarbeiter eine umfangreichere Untersuchung, die zu einer Reihe von Publikationen führte (Brunet, 1977; Casanovas et al., 1978, 1980, 1981 und 1982; Sabattier, 1979). Die Photoleitung der flüssigen Edelgase Xenon und Krypton wurde von Steinberger und Mitarbeitern untersucht (Asaf und Steinberger, 1974; Reininger et al., 1982). W.F.Schmidt et al. (1978) untersuchten die intrinsische Photoleitung von Tetramethylsilan (TMSi). Sie zeigten, daß sich die experimentell ermittelte Quantenausbeute ϕ als Funktion der Photonenenergie in der Nähe der Photoleitungsschwelle wie

$$\phi(E) \sim (E - E_g)^{3/2} \tag{3.2}$$

verhält. Als Photoleitungsschwelle in TMSi bestimmten sie $E_g = 8,1 \pm 0,1eV$.

In flüssigen gesättigten Kohlenwasserstoffen wurden die experimentell ermittelten Quantenausbeuten in der Nähe der Schwelle durch

$$\phi(E) \sim (E - E_g)^{5/2} \tag{3.3}$$

approximiert und zur Bestimmung des Ionisationspotentials in der kondensierten Phase E_g benutzt (Casanovas et al., 1981).

Bei den Photoleitungsmessungen besteht eine der beiden Elektroden der Meßzelle aus einem LiF- oder MgF_2-Fenster, auf dessen Innenseite ein dünner semitransparenter Goldfilm aufgebracht ist. Durch diese Elektrode fällt das Licht in die Flüssigkeit und wird wegen der hohen Dichte der absorbierenden Moleküle in einer dünnen Zone (etwa 100 nm) hinter dieser Elektrode absorbiert. Diese experimentelle Anordnung führt zu Problemen in der Analyse der beobachteten Feldstärkeabhängigkeit der Quantenausbeute. Für kleine Feldstärken F wird beobachtet, daß ϕ linear mit F anwächst und für $F \longrightarrow 0$ wird $\phi(F) = 0$ gemessen. Dagegen fordert die Onsager-Theorie (Gl.2.9))einen endlichen Wert für ϕ (0), die sog. Nullfeldquantenausbeute. In der oben beschriebenen experimentellen Anordnung werden die Ladungsträger in der Nähe einer leitenden Metallelektrode erzeugt (Abb.3.1). Sie unterliegen damit der attraktiven Coulomb-Kraft ihrer Bildladung in Richtung auf die Elektrode. Die Wahrscheinlichkeit, daß sie in Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes F der Bildladung entkommen, wird durch die sogenannte eindimensionale Onsager-Theorie beschrieben (siehe z.B. Blossey, 1973). Sie liefert im Gegensatz zur dreidimensionalen Onsager-Theorie eine Entkommwahrscheinlichkeit $P_1 = 0$ für $F \rightarrow 0$. Eine Analyse der Feldstärkeabhängigkeit der Quantenausbeute an reinem flüssigem Kohlenwasserstoff erfordert demnach die Berücksichtigung der Dissoziationswahrscheinlichkeit eines Elektron-Ion-Paares wie auch eines Elektron(Ion)-Bildladungs-Paares. Eine theoretische Behandlung dieses Problems liegt noch nicht vor. Das bedeutet, daß sich bisher aus den gemessenen Feld-

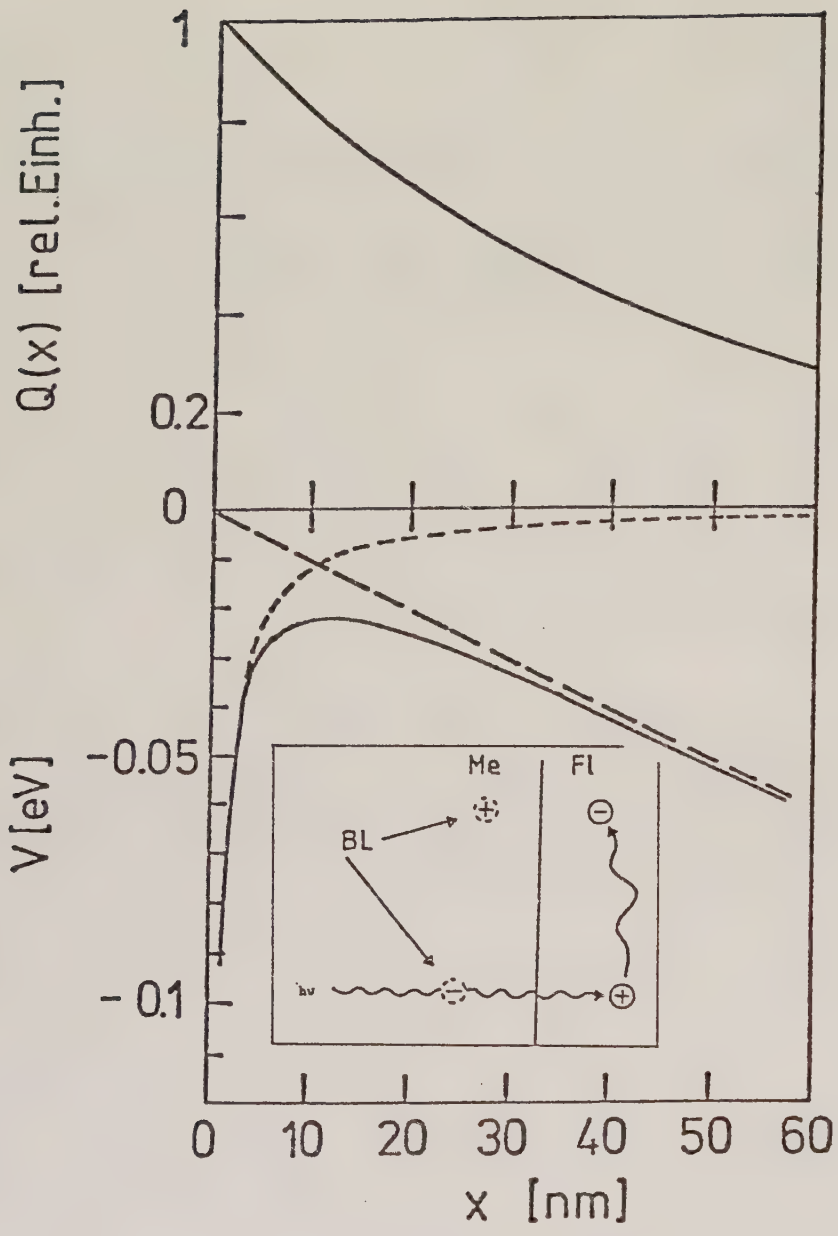


Abb.3.1 - Ladungsträgererzeugung in der Nähe der Grenzschicht Metallelektrode (Me) - Flüssigkeit (Fl). Q(x) gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Photon in der Flüssigkeit im Abstand zwischen x und x + dx absorbiert wird. Q(x) berechnet für flüssiges Tetramethylsilan bei einer Photonenenergie E = 10,33 eV.
V(x) gibt den Potentialverlauf für einen Ladungsträger in der Nähe der Metallelektrode an, der von seiner Bildladung (BL) angezogen wird.
--- Potential für eine Feldstärke F = 10^4 V/cm
- - - Bildpotential
—— Gesamtpotential

stärkeabhängigkeiten der Quantenausbeute $\phi(F)$ an diversen Kohlenwasserstoffen keine Werte für die primäre Quantenausbeute ϕ_i gewinnen ließen.

Casanovas und Mitarbeiter zeigten, daß elektronegative Fremdmoleküle (Löscher) die Quantenausbeute ϕ erniedrigen. Die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit dieses Löscheffekts interpretierten sie im Rahmen des von Wu und Lipsky (1977) vorgeschlagenen Modells. Die Ergebnisse der Löschung der Rekombinationsfluoreszenz von flüssigem Benzol (Fuchs et al., 1972) lassen sich ebenfalls mit diesem Modell deuten.

4. ÜBERBLICK ÜBER DIE IN DIESER ARBEIT DURCHGEFÜHRTEN UNTERSUCHUNGEN

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur weiteren Aufklärung des Prozesses der Photoionisation in nicht-polaren dielektrischen Flüssigkeiten leisten. Als Untersuchungsobjekte dienten reine flüssige Kohlenwasserstoffe und von ihnen abgeleitete Verbindungen sowie Lösungen aromatischer Moleküle in diesen Flüssigkeiten. Als Methode sollte die Messung der Photoleitung unter Benutzung von Synchrotronstrahlung angewendet werden.

(a) Lösungen

Da die bisherigen Messungen an Lösungen im wesentlichen mit dem Molekül TMPD in einem Photonenenergiebereich bis etwa 6 eV durchgeführt wurden, bestand hier die Aufgabe, Photoionisationsexperimente auch an anderen Molekülen durchzuführen und diese zu höheren Energien hin auszudehnen. Neben den aromatischen Aminen, zu denen auch das TMPD gehört, kommen wegen ihres Gasphasenionisationspotentials hierfür aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Anthracen etc.) in Betracht. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe besitzen gegenüber den aromatischen Aminen den Vorteil, daß für sie wesentlich ausführlichere photophysikalische Daten, z.B. Absorptionsspektren, Photoelektronenspektren, Ionisationspotentiale und -quantenausbeuten in der Gasphase vorliegen, was für die Interpretation der Photoleitungsspektren dieser Moleküle in unpolaren Flüssigkeiten eine wesentliche Voraussetzung darstellt. Als Lösungsmittel bieten sich wegen ihrer relativ einfachen Handhabung bei Zimmertemperatur die isomeren Pentane (Neopentan, iso-Pentan und n-Pentan) an. Sie sind außerdem bis etwa 7,1 eV transparent. Die Elektronenbeweglichkeit nimmt von Neopentan zum n-Pentan etwa um drei Größenordnungen ab. Daher läßt sich durch Änderung des Lösungsmittels sehr gut der Einfluß der elektronischen Eigenschaften der Umgebung auf den Photoionisationsprozeß studieren.

Die Frage, ob Rydberg-Zustände von Gastmolekülen in unpolaren Kohlenwasserstoffen existieren, spielt bei der Diskussion ihrer Photoionisation eine wesentliche Rolle. Bisher war ein direkter experimenteller Nachweis in unpolaren molekularen Flüssigkeiten nicht gelungen. Da im Photoabsorptionsspektrum von Anthracen in der Gasphase Rydberg-Übergänge identifiziert

worden waren, sollte untersucht werden, ob sich diese Linien auchim Photoleitungsspektrum der Lösungen nachweisen lassen.

Daneben sollten Versuche unternommen werden, Rydberg-Zustände in Lösungen durch Absorption nachzuweisen. Da ein Absorptionsspektrometer zur Verfügung stand, das die Aufnahme von Spektren bis 6,4 eV gestattete, wurden Moleküle untersucht, die Rydberg-Übergänge in der Gasphase für $E < 6,4$ eV aufweisen. Für diese Experimente wurden folgende Moleküle ausgewählt: TMPD, N,N-Dimethylanilin (DMA), N,N-Diethylanilin (DEA), Diazabicyclooctan (DABCO) und Tetracen.

(b) Reine Flüssigkeiten

Die bisherigen Umtersuchungen beschränkten sich auf gesättigte Kohlenwasserstoffe und Tetramethylsilan. Andere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe und abgeleitete Verbindungen (Silane) sollten in diese Untersuchungen einbezogen werden. Die Photoleitungsschwelle dieser Systeme waren zu bestimmen. Außerdem sollten die Quantenausbeute und ihre Energieabhängigkeit ermittelt werden.

Der zu untersuchende Photoenergiebereich ist bei hohen Energien durch die Transparenz des Fenstermaterials LiF (11,6 eV) begrenzt. Bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen und den Silanen ist mit einer kleineren Photoleitungsschwelle zu rechnen als bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, so daß im zur Verfügung stehenden Energiebereich auch der Nachweis höherer Ionisationspotentiale möglich sein sollte.

Die Abhängigkeit der Quantenausbeute ϕ der Photoleitung unpolarer Flüssigkeiten von der elektrischen Feldstärke war bisher nicht zufriedenstellend analysiert worden (siehe Kap. 3.3). Aus diesem Grund sollten detaillierte experimentelle Untersuchungen der Feldstärkeabhängigkeit (auch an gesättigten Kohlenwasserstoffen) unternommen werden. Um in den Bereich sehr hoher Feldstärken, bis etwa 100 kV/cm, vorzudringen, war es notwendig, die bisher verwendete Photoleitungsmeßzelle zu modifizieren. Ferner sollten Überlegungen angestellt werden, die eine theoretische Beschreibung der Feldstärkeabhängigkeit ermöglichen.

(c) Löschung der Photoleitung durch elektronegative Moleküle

Zusätzliche Informationen über den Photoionisationsprozeß in der flüssigen Phase können erhalten werden aus Experimenten, bei denen durch Zugabe elektronegativer Moleküle (Löscher) die Photoleitung oder die Rekombinationsfluoreszenz beeinflußt wird.

Bei den hier untersuchten Lösungen und reinen Flüssigkeiten sollte daher der Einfluß von chlorierten und fluorierten Kohlenwasserstoffen auf die Photoleitung untersucht werden.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Probenvorbereitung

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Substanzen, ihre Hersteller und ihre Reinheitsangaben sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Ferner sind die weitere Reinigung und die durchgeführten Experimente aufgeführt. In den Abb. 5.1 und 5.2 sind die Strukturformeln der Substanzen wiedergegeben. Die letzte Stufe der Flüssigkeitsreinigung erfolgte im Vakuum. Die Vakuumanlage ist schematisch in Abb.5.3 dargestellt.

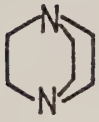
Die Flüssigkeit wurde zunächst in einen Kolben gefüllt und mit hochreinem Argon durchströmt, um atmosphärische Gase zu verdrängen. Danach wurde die Flüssigkeit durch eine Säule mit aktiviertem Silicagel in einen evakuierten Kolben gegossen. Bei Flüssigkeiten, bei denen eine Verfärbung der Silicasäule beobachtet wurde (z.B. 2,3 Dimethyl-2-buten), wurde dieser Prozeß so lange wiederholt, bis keine Verfärbung mehr auftrat. Anschließend wurde der Kolben mit einem Probenvolumen von etwa 100 ml an die Anschlußöffnung der Vakuumanlage angeschlossen und die Ausgangsmenge in den evakuierten Kolben B einkondensiert. An der Probe wurden zwei Entgasungszyklen durchgeführt. Die Kohlenwasserstoffe und Silane wurden danach auf eine Natrium-Kalium-Legierung (Kolben G) gebracht, auf der sie etwa 20 h unter Rühren gehalten wurden.Danach wurde mit einer evakuierten Meßzelle die Leitfähigkeit der Probe bestimmt. Die Dunkelströme wurden bei einer Feldstärke von 8 kV/cm gemessen. Bei angelegtem elektrischen Feld nahmen sie mit der Zeit ab. Nach etwa 2 h blieb der Strom konstant. Bei den Flüssigkeiten, die keine Doppelbindungen in ihren Molekülen enthalten, lagen die erzielten Dunkelleitfähigkeiten im allgemeinen bei 10^{-16} bis 10^{-17} $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Die Dunkelleitfähigkeiten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erreichten jedoch auch nach wiederholter Reinigung im günstigsten Fall etwa 10^{-15} $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Nach Abschluß der Reinigung wurden die Flüssigkeiten in einen evakuierten Probenzylinder einkondensiert, in dem sie bis zu den Messungen aufbewahrt blieben.

Die optische Reinheit der Flüssigkeiten, die als Lösungsmittel für Photoionisations- bzw. Absorptionsexperimente gelöster Moleküle verwendet werden

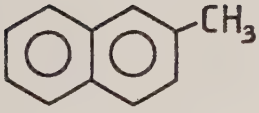
$X = N(CH_3)_2$, $Y = H$ DMA

$= N(C_2H_5)_2$, $= H$ DEA

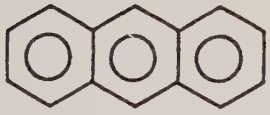
$= N(CH_3)_2$, $= (CH_3)_2$ TMPD



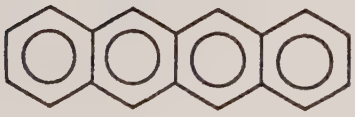
1,4-Diazabicyclooctan



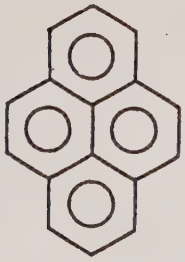
1-Methylnaphthalin



Anthracen

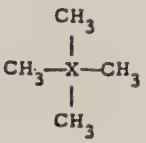


Tetracen



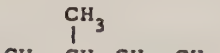
Pyren

Abb. 5.1 - Strukturformeln der verwendeten gelösten Substanzen

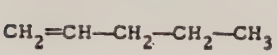


X = C Neopentan
= Si Tetramethylsilan (TMSi)
= Ge Tetramethylgermanium
= Sn Tetramethylzinn

$CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ n = 3 n-Pentan
= 11 n-Tridecan

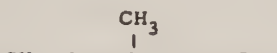


iso-Pentan

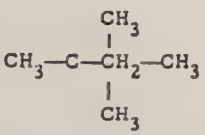


n-Penten(1)

Cyclopenten

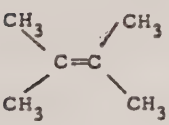


3-Methylpentan

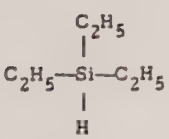


Neohexan

Cyclohexan

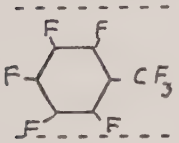


2,3-Dimethyl-2-buten
(Tetramethylethylen)



Triethylsilan

Hexamethyldisilan



Perfluoromethylcyclohexan
(PFMCH)

$CF_3(C_2F_2)_4CF_3$ Perfluoro-n-hexan (PFnH)

CCl_4 Tetrachlorkohlenstoff

Abb. 5.2 - Strukturformeln der Flüssigkeiten und Löscher

Tabelle 1 - Substanzen und Reinheit der Ausgangsumaterialien nach Herstellerangaben. Reinigungsmethoden und experimentelle Verwendung der Substanzen.
Abkürzungen: Reinigungsverfahren SiO_2 = Percolation durch Silicagelsäule
NaK = Aufbewahrung in Kontakt mit Natrium-Kalium-Legierung,
fr.Dest. = fraktionierte Destillation,
MS = Aufbewahrung über Molekularsieb,
Vak.Subl. = Vakuum-Sublimation,
Experimentelle Verwendung: PL = Photoleitung; LM = Lösungsmittel;
L = Löscher; PD = Photoleitung in Lösung und
A = Absorption in verschiedenen Lösungsmitteln

Substanz	Hersteller u.Reinheit (%)		Reinigung	Experiment
Neopentan	Phil.Res.Gr.	99,99	SiO_2, NaK	PL, LM
iso-Pentan	Phil.Res.Gr.	99,99	SiO_2, NaK	PL
	Merck Uvasol	> 99		LM
n-Pentan	Phil.Res.Gr.	99,99	SiO_2, NaK	PL
	Merck Uvasol	> 99		LM
3-Methylpentan	Phil.Res.Gr.	99,99	SiO_2, NaK	PL
Neohexan	Phil.Res.Gr.	99,98	SiO_2, NaK	PL
n-Tridecan	Phil.Res.Gr.	99,9		PL
Cyclohexan	Phil.Res.Gr.	99,8	SiO_2, NaK	PL
n-Penten(1)	Phil.Res.Gr.	99,9	SiO_2,MS,NaK	PL
Cyclopenten	Phil.Res.Gr.	99,95	SiO_2, NaK	PL
2,3-Dimethyl-2-buten (Tetramethylethylen)	Fluka puriss.	95,5	SiO_2, NaK	PL
Tetramethylsilan	Merck Uvasol	n.m.r.gr.	SiO_2, NaK	PL, LM
Triethylsilan	PCR	98	SiO_2, NaK	PL
Hexamethyldisilan	PCR	97	SiO_2, NaK	PL
Tetramethylgermanium	PCR, El.gr.	> 99,5	SiO_2, NaK	PL
Tetramethylzinn	Pierce inorganics	99,5	SiO_2, NaK	PL
Tetrachlorkohlenstoff	Fluka puriss.	99,5	SiO_2, fr.Dest.	L, PL
Perfluoro-n-hexan	Pierce	99	SiO_2	L, LM
Perfluoromethylcyclo-hexan	PCR	~ 95	SiO_2	L
1-Methylnaphthalin	Eastman	97	SiO_2	PD
Anthracen	Aldrich	99,99		PD
Tetracen	Fluka purum	> 98		A
Pyren	Aldrich	99,9		PD
DMPD	Aldrich	98,	Vac.Subl.	PD, A
N,N-Dimethylanilin	Fluka puriss.	> 99		A
N,N-Diethylanilin	Fluka puriss.	$\geq$ 99		PD,A
Diazabicyclooctan	Fluka purum	$\geq$ 98		A

sollten,wurden durch Messung ihrer Transmissionseigenschaften im UV bis 193 nm mit einem Spektralphotometer (Varian Superscan 3) überprüft. Dabei zeigte sich, daß die obengenannten Reinigungsverfahren zu keiner Verbesserung der Transmission der Lösungsmittel führten, wenn als Ausgangssubstanz spektroskopische Flüssigkeiten benutzt wurden. Dagegen konnte die Transparenz von Neopentan, das in dieser Qualität nicht erhältlich ist, deutlich verbessert werden. Als besonders effizient erwies sich dafür die wiederholte Behandlung mit Silicagel. TMPD wurde durch zweimalige Sublimation im Vakuum gereinigt.

Die anderen Substanzen wurden ohne weitere Reinigung verwendet (siehe Tabelle 1).

5.2 Leitfähigkeitsmessung

5.2.1 Allgemeines

Die Ionisationspotentiale der hier untersuchten gasförmigen Kohlenwasserstoffe und metallorganischen Verbindungen liegen im Bereich von circa 8 eV - 10 eV. In der flüssigen Phase ist nach Gl. (2.3) mit einer Absenkung des Ionisationspotentials um etwa 1 bis 2 eV zu rechnen, so daß die Untersuchungen im Bereich von 6 bis 10 eV durchgeführt werden müssen. Für die Photoleitung der Lösungen ergibt sich nach Gl. (2.6) eine untere Grenze von etwa 5,5 eV. Die obere Grenze ist gegeben durch die bei etwa 7 eV einsetzende Absorption der verwendeten Lösungsmittel (Neopentan, iso-Pentan, n-Pentan). Für die Photoleitungsexperimente war der Einsatz von Synchrotronstrahlung bei Verwendung einer Leitfähigkeitsmeßzelle mit einem in diesem Bereich transparenten Fenstermaterial möglich. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abb.5.4 dargestellt. Er besteht aus der Photoleitfähigkeitsmeßzelle, einem Netzgerät (Keithley 246, 0 - 3 kV oder Nukleon 0 - 20 kV) für die Erzeugung der Hochspannung und einem Picoammeter (Keithley 417 oder Keithley 610 C) zum Nachweis der Photoströme. Die spektrale Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit wurde mit einem X-Y-Schreiber registriert. Auf den Y-Eingang wurde die dem Photostrom proportionale Spannung am Ausgang des Picoammeters gegeben, auf den X-Eingang eine der eingestellten Wellenlänge proportionale Spannung.

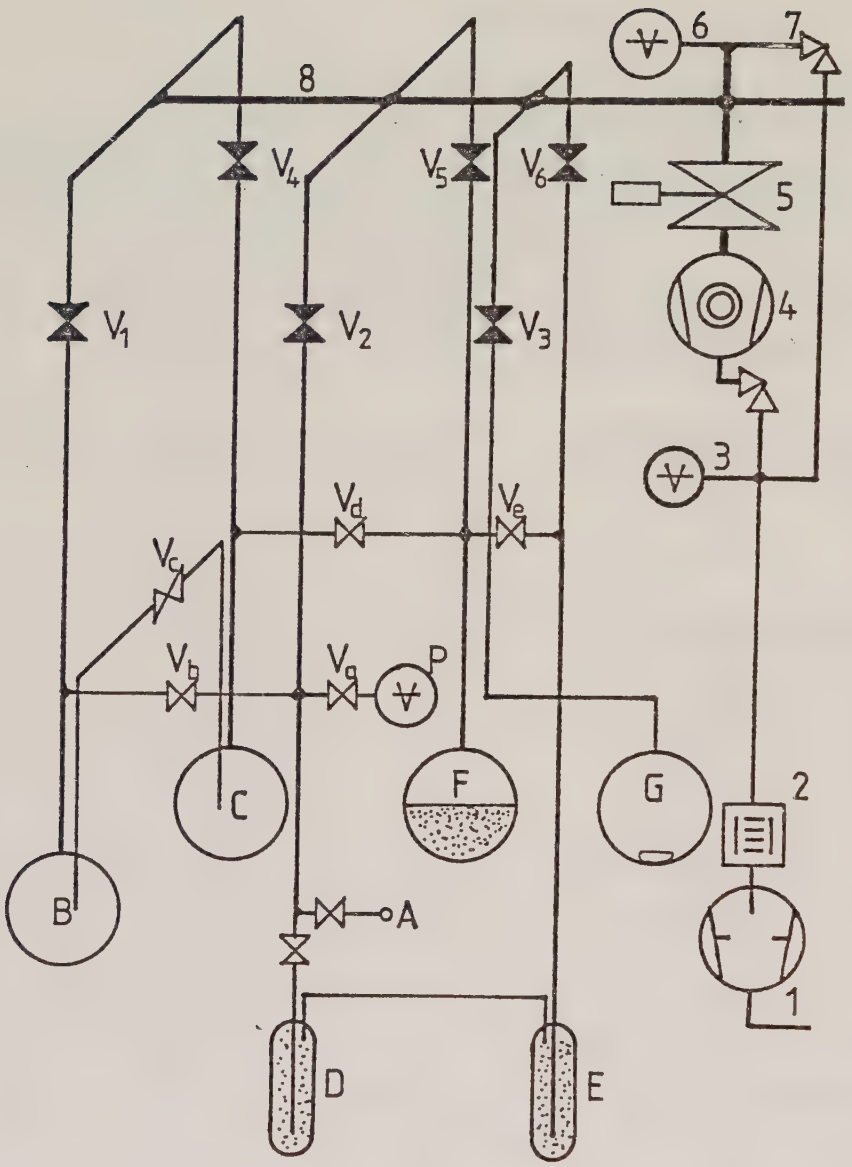


Abb. 5.3 - Turbomolekularpumpstand
1 - Vorpumpe, 2 - Adsorptionsfalle, 3 - Pirani-Meßröhre, 4 - Turbomolekularpumpe, 5 - Balgzugschieber, 6 - Penning-Meßröhre, 7 - Bypass-Eckventil, 8 - Rezipient, V - Ventile, A - Anschlußöffnung, B,C - Glaskolben zur Entgasung, D,E - Adsorptionssäulen, F,G - Vorratskolben mit Silicagel- bzw. Natrium-Kalium-Legierung, P - Manometer (nach Döldissen, 1980)

5.2.2 Meßzellen

Für die Untersuchungen wurden Parallelplattenzellen benutzt. Abb. 5.5 zeigt die wesentlichen Teile der Meßzelle in einer Explosionsdarstellung. Die Zelle ist aus UHV-Flanschen aus Edelstahl aufgebaut, die mit Kupferringen gedichtet sind. In einem Trägerflansch sind 6 Gewindebolzen hart eingelötet. Das sich anschließende Fenster (3) besteht aus Lithiumfluorid, das bis 11,6 eV transparent ist. Einige Messungen wurden auch mit einem Magnesiumfluoridfenster ausgeführt, das gute Transparenzeigenschaften bis 10,9 eV besitzt. Die Innenseite des Fensters (3) ist mit einer etwa 100 Å dicken Goldschicht bedampft und dient als Elektrode. Die bedampfte Fläche hat 30 mm Durchmesser. Die Kontaktierung mit den Zuleitungen erfolgt über zwei vergoldete Bronzefedern (2). Die Transmission läßt sich mit den optischen Konstanten für Gold in dem betrachteten Spektralbereich von 5,5 eV bis 11,6 eV (Hagemann et al., 1974) berechnen. Für die Schichtdicke von 100 Å beträgt die Transmission ungefähr 25 %.

Hinter dem Fensterflansch befindet sich ein Abstandsring (5) mit dem Einfüll- und Ablaufrohr (1). Der abschließende Blindflansch (7) nimmt die Keramikdurchführungen der Zuleitungen (8) auf. Die Gegenelektrode (6) aus hochpoliertem, vergoldetem Messing hat eine Fläche von 2 cm^2. Für die Realisierung hoher Feldstärken wurde eine Meßzelle angefertigt, bei der ein Abstand von 0,2 mm zwischen Fensterelektrode und Gegenelektrode mit Hilfe von zwei Abstandsplättchen aus Quarz (0,2 mm Dicke) eingestellt wurde. Eine Feder hinter der Gegenelektrode sorgte für die Anpressung der Quarzplättchen an die Fensterelektrode. Von den beschriebenen Meßzellen wurden drei Exemplare angefertigt, die sich nur im Elektrodenabstand (3 mm bis 0,2 mm) und im verwendeten Fenstermaterial unterschieden (LiF oder MgF_2). Die Zellen ließen sich auf $p \leq 10^{-7}$ mbar evakuieren.

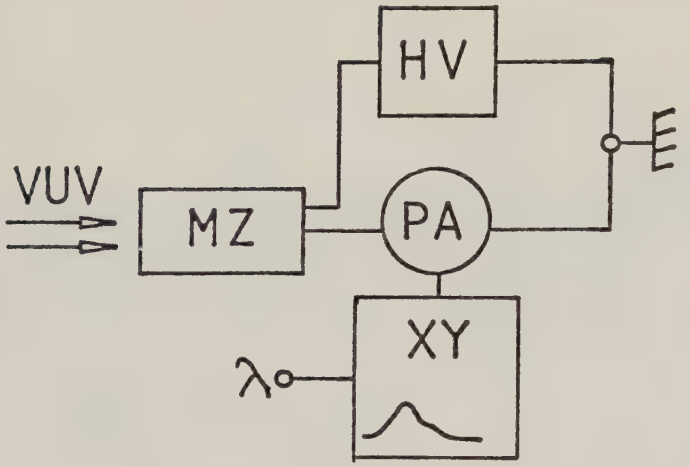


Abb. 5.4 - Schematische Darstellung des Meßkreises aus Photoleitfähigkeitsmeßzelle (MZ), Hochspannungsversorgung (HV), Picoamperemeter (PA) und XY-Schreiber

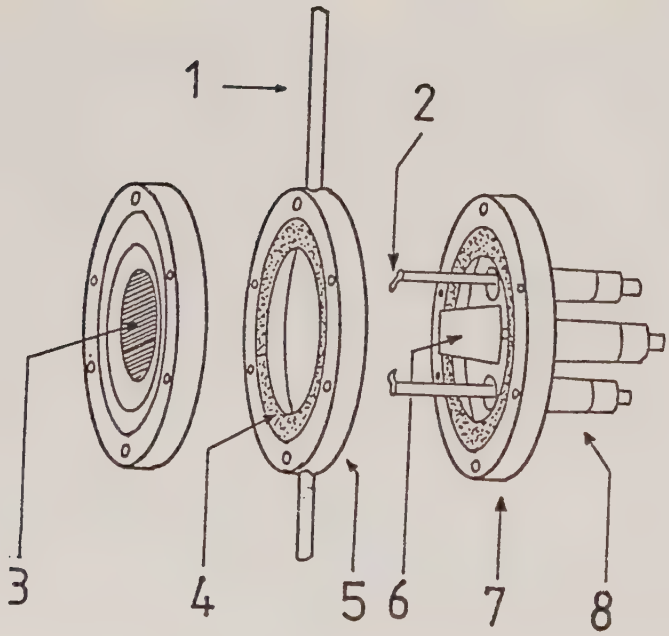


Abb. 5.5 - Explosionsdarstellung der Photoleitfähigkeitsmeßzelle (Bezeichnungen siehe Text)

5.2.3 Lichtquelle

Die Photoleitfähigkeitsexperimente wurden im Synchrotronstrahlenlabor (HASYLAB) am Speicherring DORIS des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) durchgeführt.

In Abb.5.6 ist die Strahlführung und Ausspiegelung aus dem Hauptstrahl vom Speicherring dargestellt. Die horizontale Breite des Strahls beträgt 40 mm (entsprechend 0,1 mrad Strahldivergenz). Beim Monochromator "Higiti" handelt es sich um eine modifizierte Wadsworth-Anordnung für den Spektralbereich von 5 bis 50 eV mit einer Auflösung bis zu 1 Å . Die Fokallänge des konkaven Gitters beträgt 1m. In dieser Entfernung befindet sich der Austrittsspalt (SP), der durch den nachfolgenden Fokussierspiegel (FS) im Verhältnis 1 : 3 auf eine Fläche von 1 mm · 0,5 mm abgebildet wird. Danach weitet sich der Strahl wieder auf, um am Ort der Meßzelle einen Durchmesser von ca. 15 mm zu erreichen.

Die Messungen wurden unter den Betriebsbedingungen der Multibunchfüllung von DORIS mit einer Stromstärke im Speicherring bis 80 mA durchgeführt. Das Synchrotronlicht ist daher pulsförmig moduliert. Die Dauer der Lichtblitze beträgt ca. 0,2 ns, die Dunkelphase ca. 2 ns. Ein Photonenfluß von etwa 10^{11} Photonen s^{-1} eV^{-1} stand zur Verfügung. Als relatives Maß des Photonenflusses, der nach einer neuen Füllung des Speicherringes mit der Zeit abnimmt, ließ sich der Teilchenstrom im Speicherring als eine der Intensität proportionale Größe benutzen.

5.2.4 Quantenflußbestimmung

Um aus den gemessenen Photoströmen die Quantenausbeute für die Ladungsträgererzeugung ϕ zu ermitteln, war es notwendig, die Anzahl der Quanten, die in die Meßzelle eintreten und von der Probe absorbiert werden, zu bestimmen. Als aktinometrische Substanz wurde NO gewählt. Die absolute Quantenausbeute der Photoionisation von NO ist im Bereich von 134,5 nm bis 106,2 nm bekannt (Samson, 1967). Die aktionometrischen Messungen wurden folgendermaßen durchgeführt: NO (Air Liquide; 99,9%)

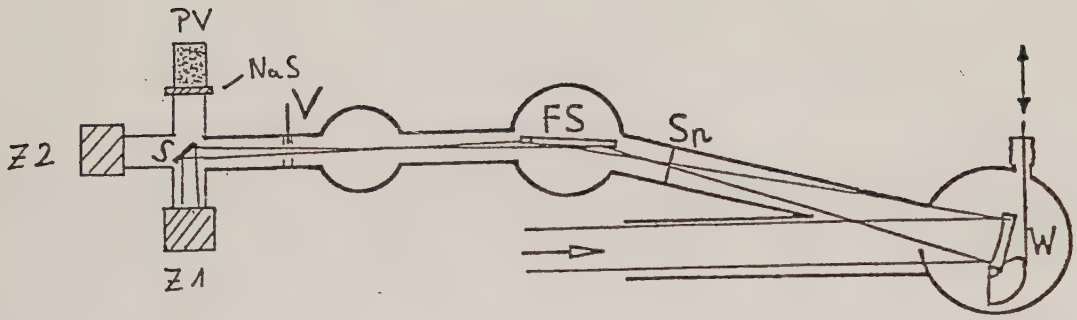


Abb. 5.6 - Aufbau des Photoleitfähigkeitsexperiments
W - Monochromator (modif. Wadsworth), FS - Fokussierspiegel, Sp - Spalt, Z - Meßzellen, S - Spiegel, NaS - Natriumsalicylat, PV - Photovervielfacher, V - Ventil

wurde in die evakuierte Meßzelle eingelassen. Der Gasdruck in der Zelle wurde auf einen Wert eingestellt, der gewährleistete, daß mindestens 99% der einfallenden Photonen im Meßvolumen der Zelle absorbiert werden. Dieser Druck läßt sich mit dem Absorptionsquerschnitt von NO für einen bestimmten Plattenabstand d der Zelle berechnen. Der kleinste Absorptionsquerschnitt von NO im betrachteten Spektralbereich beträgt $2 \cdot 10^{-18} cm^2$ (Watanabe et al., 1967). Für einen Plattenabstand von 1 mm wird ein Druck von $\approx$ 200 mbar, für 0,2 mm ein Druck von $\approx$ 1 bar benötigt.

Der Photoionisationsstrom wurde als Funktion der angelegten Spannung untersucht und diese so weit erhöht, bis das Plateau der Strom-Spannungskurve erreicht war. Dann wurde der Gasdruck in der Zelle weiter erhöht und die Strom-Spannungs-Charakteristik wiederum überprüft. Es zeigte sich, daß eine Druckerhöhung über die oben abgeschätzten Druckwerte hinaus zu keiner Erhöhung des Photostromes führte. Dann wurden die Photoströme in Abhängigkeit von der Photonenenergie registriert und der zu dem Zeitpunkt der Registrierung im Speicherring herrschende Teilchenstrom notiert.

Die Messungen wurden bei einer spektralen Bandbreite von 10 Å vorgenommen. Mit Hilfe der Literaturwerte der Photoionisationsquantenausbeute $\phi_i(\lambda)$ von NO (Watanabe et al., 1967) (siehe Abb. 5.7) ließ sich dem Teilchenstrom im Speicherring der absolute Photonenfluß hinter der Fensterelektrode der Meßzelle zuordnen. Für einen Teilchenstrom von 50 mA im Speicherring lag der in eine der Meßzellen eintretende Photonenfluß bei $2 \cdot 10^9 s^{-1} Å^{-1}$ für E = 10,3 eV. Diese Werte mußten für jede Meßzelle getrennt ermittelt werden, da die aufgedampfte Goldschicht nicht für alle LiF/Au-Fenster die gleiche Dicke hatte. Aufgrund des Ionisationspotentials von NO lassen sich Photonenflußbestimmungen mit diesem Gas ab etwa 8,1 eV durchführen.

Es ist ausreichend, den absoluten Photonenfluß bei nur einer Photonenenergie zu ermitteln, wenn der relative Photonenfluß bekannt ist. Der relative spektrale Photonenfluß im Bereich von 5,5 bis 11,6 eV wurde über die Fluoreszenz von Natriumsalicylat bestimmt. Dazu wurde der hintere Flansch der Meßzelle (Nr. 4 in Abb. 5.5) durch ein Fenster ersetzt, das auf seiner Innenseite mit Natriumsalicylat beschichtet war. Bei evakuierter Zelle wurde das Spektrum des eindringenden VUV-Lichtes über die Lumi-

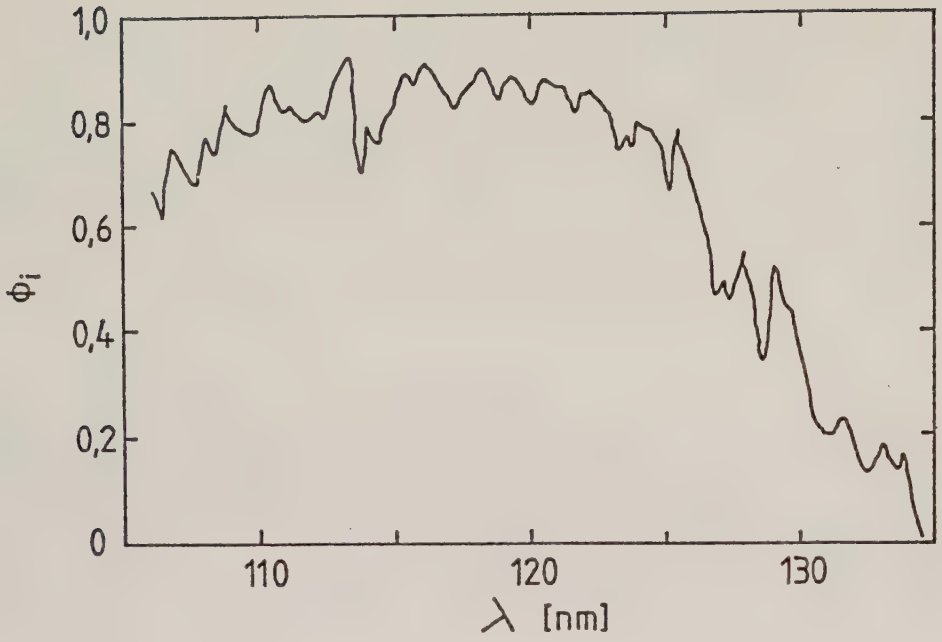


Abb. 5.7 - Photoionisationsquantenausbeute ϕ_i von NO (nach Watanabe et al, 1967)

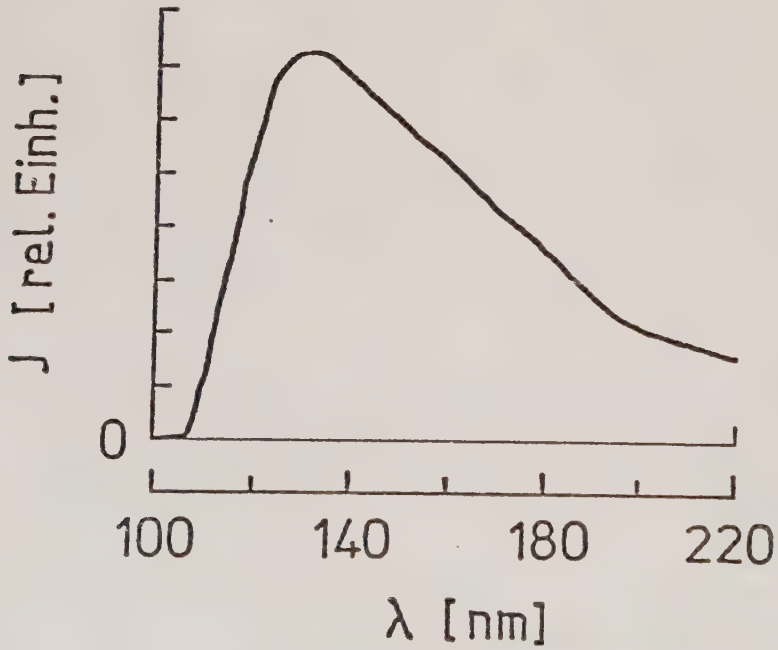


Abb. 5.8 - Über die Fluoreszenz von Natriumsalicylat mit einem Photovervielfacher gemessener Photostrom, der dem relativen spektralen Photonenfluß in der Meßzelle entspricht.

neszenz des Natriumsalicylats mit einem Photomultiplier nachgewiesen. Unter der Voraussetzung, daß die Fluoreszenzquantenausbeute von der Photonenenergie in dem betrachteten Spektralbereich unabhängig ist (Samson, 1967, p. 214 ff.) entspricht der gemessene Photostrom dem relativen spektralen Photonenfluß in der Meßzelle. Sein Verlauf ergibt sich aus der spektralen Charakteristik der Synchrotronstrahlung und des Monochromators sowie der Transmission des goldbedampften LiF- bzw. MgF_2-Fensters. Der Verlauf des relativen spektralen Photonenflusses ist in Abb. 5.8 für eine Meßzelle mit LiF-Fenster dargestellt.

5.2.5 Meßaufbau und Durchführung der Messung

Um den Verlauf der Experimente möglichst effizient zu gestalten, wurde ein Teil der Versuche mit einer experimentellen Anordnung durchgeführt, die es gestattete, zwei Meßzellen im Wechsel der Strahlung auszusetzen. Das erlaubte uns, während an einer Meßzelle ein Probenwechsel durchgeführt wurde, Messungen mit der zweiten Meßzelle zu machen. Die Meßzellen Z1 und Z2 waren dabei unter einem Winkel von 90° (siehe Abb. 5.6) angeordnet. Zur Bestrahlung von Meßzelle 2 konnte ein Aluminiumspiegel (S) über einen Vakuum-dichten Manipulator in den Strahlengang gebracht werden. Über ein handbetätigtes Balgzugschieberventil (V) (Balzers SVV 035 HF) ließen sich die Meßzellen von der Strahlung abkoppeln, z.B. um die Dunkelleitfähigkeit zu bestimmen.

Gegenüber der Meßzelle 2 war ein innen mit Natriumsalicylat (NaS) beschichtetes Fenster angebracht, dessen Fluoreszenz bei entsprechender Spiegelstellung mit einem Photomultiplier (PV) registriert werden konnte. Dieser Teil der Anordnung wurde verwendet, um die Proportionalität zwischen dem Teilchenstrom im Speicherring und des am Ort der Meßzellen auftretenden Photonenflusses zu prüfen. Die Prüfung ergab eine direkte Proportionalität.

Vor dem Einbringen der Proben wurden die Meßzellen durch einen fahrbaren Turbomolekularpumpstand evakuiert, $p \leq 10^{-6}$ mbar. Dann wurde die Flüssigkeit durch einen feinporigen (0,2 µm)Metall - oder Glasfilter in die Meßzelle eingegossen. Nach der Messung wurde sie durch den Ablauf-

stutzen in ein evakuiertes Vorratsgefäß ausgelassen. Um Reste der Flüssigkeit aus der Zelle zu entfernen, wurde das Vorratsgefäß auf 77K gekühlt. Die Zeitdauer des Probenwechsels ist im wesentlichen vom Dampfdruck der jeweiligen Flüssigkeit abhängig. Nach Schließen des Ventils des Ablaßrohres wurde die Meßzelle erneut evakuiert und stand zum Einbringen der nächsten Probe zur Verfügung.

In einer Reihe von Versuchen wurden den Proben während einer Versuchsreihe definierte Mengen von Löschern zugesetzt. Um die Konzentrationsabhängigkeit des Löscheffektes zu untersuchen, wurde die Konzentration der Löscher in einer Probe nach jeder Messung erhöht. Die verwendeten Löscher sind bei Zimmertemperatur flüssig. Sie wurden den Proben in definierten Volumina mittels Mikroinjektionsspritzen (Hamilton, 10 µl bis 2500 µl Inhalt) durch ein Gummiseptum zugeführt. Die Injektion fand statt, während sich die Probe im Vorratsgefäß befand. Danach wurde sie wieder in die Meßzelle eingebracht. Somit konnte eine gute Durchmischung der Löscher mit der Probe sichergestellt werden.

Die für die Photoleitung von Lösungen vorgesehenen Substanzen TMPD, Anthracen, 1-Methylnaphthalin und Pyren wurden vor der Messung in lichtundurchlässigen evakuierten Kolben aufbewahrt. Kurz vor der Messung wurden sie im Vakuum im Lösungsmittel aufgelöst. Es wurden Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$M hergestellt. Diese Konzentrationen des gelösten Stoffes gewährleisteten, daß über 99 % des einfallenden Photonenflusses im Meßvolumen (Dicke 1 - 2 nm) absorbiert wurden. Der Probenwechsel und Experimente zur Photostromlöschung fanden wie oben beschrieben statt. Sämtliche Experimente an flüssigen Systemen wurden bei Zimmertemperatur (22 ± 2°C)durchgeführt.

5.2.6 Empfindlichkeit und Fehlerquellen

Die Empfindlichkeit der Meßmethode ergibt sich aus dem minimal nachweisbaren Photostrom J, für den im stationären Gleichgewicht gilt:

$$J = e\,I \cdot \phi\,(E,F) \qquad (5.1)$$

e ist die Elementarladung, I die pro Zeiteinheit im Probenvolumen absorbierte Photonenanzahl und $\phi(E,F)$ die Quantenausbeute.

Der minimal nachweisbare Photostrom ist begrenzt durch den in der Probe fließenden Dunkelstrom J_d. Da der Dunkelstrom zeitliche Änderungen zeigt, läßt er sich durch Überlagerung eines Gleichstromes nur begrenzt kompensieren. Einem zeitlich kontinuierlichen Abfall sind Fluktuationen überlagert, deren Amplitude maximal einige Prozent des Gleichstromanteils beträgt. Diese Schwankungen des Dunkelstroms besitzen bei einer elektrischen Feldstärke F = 1 kV/cm in Abhängigkeit von der Probe Werte in der Größenordnung von 10^{-14} bis 10^{-15} A.

Die minimal meßbare Quantenausbeute ϕ läßt sich aus Gl. (5.1) ableiten. Für $J_d = 5 \cdot 10^{-14}$ A (F = 1 kV/cm) und einer maximalen Intensität I von etwa 10^{10} Photonen/s ist $\phi \approx 10^{-6}$,

Die Genauigkeit der Bestimmung der Quantenausbeute ϕ ist im wesentlichen durch den Fehler bei der Messung der Strahlungsintensität gegeben. Zur Ermittlung des Intensitätsspektrums I(E) wurde angenommen, daß die relative Fluoreszenzquantenausbeute von Natriumsalicylat unabhängig von der Photonenenergie E ist. Die Ergebnisse verschiedener Autoren, die diese Annahme untersuchten, weichen voneinander ab (Samson, 1967, S.214). Samson (1964) berichtet z.B. einen Abfall der relativen Quantenausbeute von Natriumsalicylat von 16 % im Bereich von 150 bis 125 nm. Für den Spektralbereich von 100 bis 350 nm schätzte er, daß die Änderung der Fluoreszenzquantenausbeute kleiner als $\pm$ 20 % ist (Samson, 1967, S.294).

Zur Bestimmung des absoluten Photonenflusses wurde die unter Kap. 5.2.4 beschriebene Methode der NO-Aktinometrie benutzt. Die spektrale Photoionisationsquantenausbeute von NO (Abb. 5.7) variiert im Bereich um 120 nm nur schwach ($\approx$ 5 %) mit der Wellenlänge und beträgt $\approx$ 85 %. Da auch die Transmissions- bzw. Reflexionseigenschaften des Fensters bzw. des Spiegels bei 120 nm gut sind, wurde die Bestimmung des Quantenflusses bei λ = 120 nm durchgeführt. Der Fehler bei der Strommessung beträgt 2 bis 3 % vom Vollausschlag des Picoamperemeters. Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der elektrischen Feldstärke F wird verursacht durch die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Elektrodenabstandes. Wenn dieser nicht durch die Dicke der Abstandsplatte (0,20 $\pm$ 0,01 mm) gegeben

war, wurde der Elektrodenabstand aus der Driftzeit negativer Ionen des Schwefelhexafluorids (SF_6) ermittelt. Dazu wurde die Zelle evakuiert und mit 1000 mbar SF_6 gefüllt. Dann wurde an die Elektroden eine Potentialdifferenz angelegt und mit Hilfe eines Pulses ultravioletter Strahlung (λ = 248 nm) eines Excimer-Lasers (Lambda Physik, EMG 500) aus der Fensterelektrode Elektronen in das Gas photoinjiziert. Die Elektronen wurden an SF_6-Moleküle angelagert, und es bildeten sich negative Ionen, die im elektrischen Feld von der Fenster- zur Hinterelektrode der Zelle driften. Das Driftsignal wurde mit einem Oszilloskop registriert und die Driftzeit bestimmt. Aus der Driftzeit läßt sich mit der bekannten Beweglichkeit der SF_6-Ionen (Jungblut, 1982) der Elektrodenabstand bestimmen. Die Genauigkeit dieser Methode liegt bei etwa 10 %.

Bei der experimentellen Aufnahme der Photoleitungsspektren ist darauf zu achten, daß die bei einer bestimmten äußeren Feldstärke F erzeugte Ladungsträgerkonzentration n_e klein genug ist, damit Raumladungseffekte und Volumenrekombination vernachlässigbar werden.

Zur Abschätzung des Anteils der Ladungsträger f, die der Volumenrekombination entkommen, kann eine Arbeit von Boag (1956) herangezogen werden. Er behandelt die Volumenrekombination für gasgefüllte Ionisationskammern. Für den Fall, daß sich die Ladungsträger in einem System mit parallelen Platten befinden, gilt bei konstanter Erzeugungsrate der Ladungsträger:

$$f = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + z^2}}$$

mit

$$z^2 = \frac{2\, e\, d^2\, n_e}{3\, \varepsilon_o\, \varepsilon_r\, F^2} \left(\frac{1}{\mu_-} + \frac{1}{\mu_+} \right) \qquad (5.2)$$

Für den Fall einer zeitlich veränderlichen Erzeugungsrate, d.h. einer gepulsten Strahlungsquelle, gilt

$$f = y^{-1} \ln (1 + y) \tag{5.3}$$

mit

$$y = \frac{e\, d\, n_e}{\varepsilon_o \varepsilon_r F}$$

d ist der Plattenabstand, $\mu_\pm$ die Ion- bzw. Elektronenbeweglichkeit und e die Elementarladung. Unter den hier vorliegenden Bedingungen findet wegen der geringen Eindringtiefe des Lichtes in die Flüssigkeit, die wesentlich kleiner als der Elektrodenabstand d ist, die Ladungserzeugung nur in einem kleinen Teil des Probenvolumens statt. Daher wird d in den Gln. (5.2) und (5.3) mit der Eindringtiefe des Lichtes a identifiziert und die Ladungsträgerkonzentration n_e für ein Volumen berechnet, das durch das Produkt aus der bestrahlten Fläche der Probe und der Eindringtiefe gegeben ist. Typische Werte für die Eindringtiefe des Lichtes und die Ladungsträgerbeweglichkeiten unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen sind $a = 10^{-7}$m und $\mu_+ = 10^{-7} m^2 V^{-1} s^{-1} << \mu_-$.

Bei der Synchrotronstrahlung handelt es sich um eine gepulste Lichtquelle (siehe Kap. 5.2.3). Im Multibunchbetrieb (Bunchabstand 2 ns, Pulslänge ≈ 200 ps) ergibt sich aus dem gemittelten Quantenfluß von $\approx 10^{10} s^{-1} cm^{-2}$, der in die Meßzelle eintritt, die Anzahl der Photonen pro Puls zu etwa 20. Die Berechnung von f nach (5.3) mit den genannten Größen liefert einen vernachlässigbar kleinen Anteil der Volumenrekombination im Verlauf der Pulsdauer von 200 ps. Zur Berechnung von f kann daher Gl. (5.2) herangezogen werden. Es ergibt sich ein Volumenrekombinationsanteil von etwa 1% bei einer Feldstärke von 50 V/cm. Die Abschätzung zeigt also, daß der Anteil der Ladungsträger, die durch Volumenrekombination verlorengehen, in dem untersuchten Feldstärkebereich vernachlässigbar ist.

Das durch die Ladungsträger in der Flüssigkeit unter den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen erzeugte Raumladungsfeld wurde von Döldissen (1980) abgeschätzt. Es kann einen Wert von etwa 50 V/cm annehmen. Raumladungseffekte sind daher für äußere Feldstärken F >> 50 V/cm zu vernachlässigen.

5.3 Absorptionsspektren von Lösungen

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Absorptionsspektrometer (Varian SuperScan 3) aufgenommen. Das Spektrometer gestattet die Registrierung von Spektren im Wellenlängenbereich von 193 nm bis 800 nm. Bis auf die Messung des Absorptionsspektrums von TMPD in der Gasphase wurden sämtliche Messungen im Zweistrahlbetrieb des Photometers ausgeführt. Die spektrale Bandbreite betrug 0,4 nm. Zur Aufnahme der Proben dienten evakuierbare Küvetten mit Suprasilfenstern (Fa. Hellma). Es wurden Schichtdicken von 1 mm, 10 mm und 50 mm benutzt.

Die Proben wurden unter Vakuum in die Küvetten eingebracht. Die Konzentration der Gastmoleküle in Lösung oder in der Gasphase wurde so groß gewählt, daß die maximale optische Dichte der Lösung im betreffenden Spektralbereich bei 1,0 bis 1,5 lag. Sämtliche Spektren, mit Ausnahme von TMPD in der Gasphase, wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Das Gasphasenabsorptionsspektrum von TMPD wurde mit einer temperierbaren Küvette bei einer Temperatur von 353 K im Einstrahlbetrieb des Spektrometers aufgenommen. Die Genauigkeit der Wellenlängeanzeige des Spektrometers im UV-Bereich wurde mit Hilfe des bekannten Absorptionsspektrums von Methyliodid (Robin, 1974, B. I, S.168) überprüft.

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 Photoleitung von Lösungen

6.1.1 Feldstärkeabhängigkeit

Die Abhängigkeit des Photostroms von der angelegten Feldstärke F für 1-Methylnaphthalin, Anthracen und Pyren in Neopentan zeigt Abb. 6.1. Nach der Onsager-Theorie (siehe Kap. 2.2) gilt für den Bereich kleiner Feldstärken für die Feldstärkeabhängigkeit der Quantenausbeute ϕ, die dem gemessenen Photostrom J(F) proportional ist

$$\phi(F) \;/\; \phi(0) \;=\; J(F) \;/\; J(0) \;=\; 1 + (S/J(0)) \cdot F \qquad (6.1)$$

$(S/J(0)) = e^3/(8\pi\varepsilon_o\varepsilon_r k^2T^2)$ ist das Verhältnis aus der Steigung der Photostromkurve S und dem Abschnitt J(0) auf der J-Achse. In unpolaren organischen Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur ergibt sich für $\varepsilon_r \approx 1{,}8$ $S/J(0) \approx 6 \cdot 10^{-5}$ cm/V. Die aus der gemessenen Feldstärkeabhängigkeit des Photostromes bestimmten Werte für S/J(0) stimmen für die untersuchten Systeme relativ gut mit den berechneten Werten überein. Die maximale Abweichung vom theoretischen S/J(0)-Wert ist ≈ 15 %. Untersuchungen von Holroyd und Russel (1974) sowie kürzlich von Choi et al. (1982) zeigten ebenfalls eine zufriedenstellende Übereinstimmung theoretischer und experimenteller S/J(0)-Werte für die Photoionisation von TMPD in verschiedenen unpolaren organischen Flüssigkeiten.

6.1.2 Spektrale Abhängigkeit und Quantenausbeute

Die Aufnahme der Photoleitungsspektren erfolgte, wenn nicht anders vermerkt, bei einer spektralen Bandbreite von 10 Å. Zwei typische unkorrigierte Spektren zeigen Abb.6.2 und Abb. 6.3. In Abb. 6.2 ist der ge-

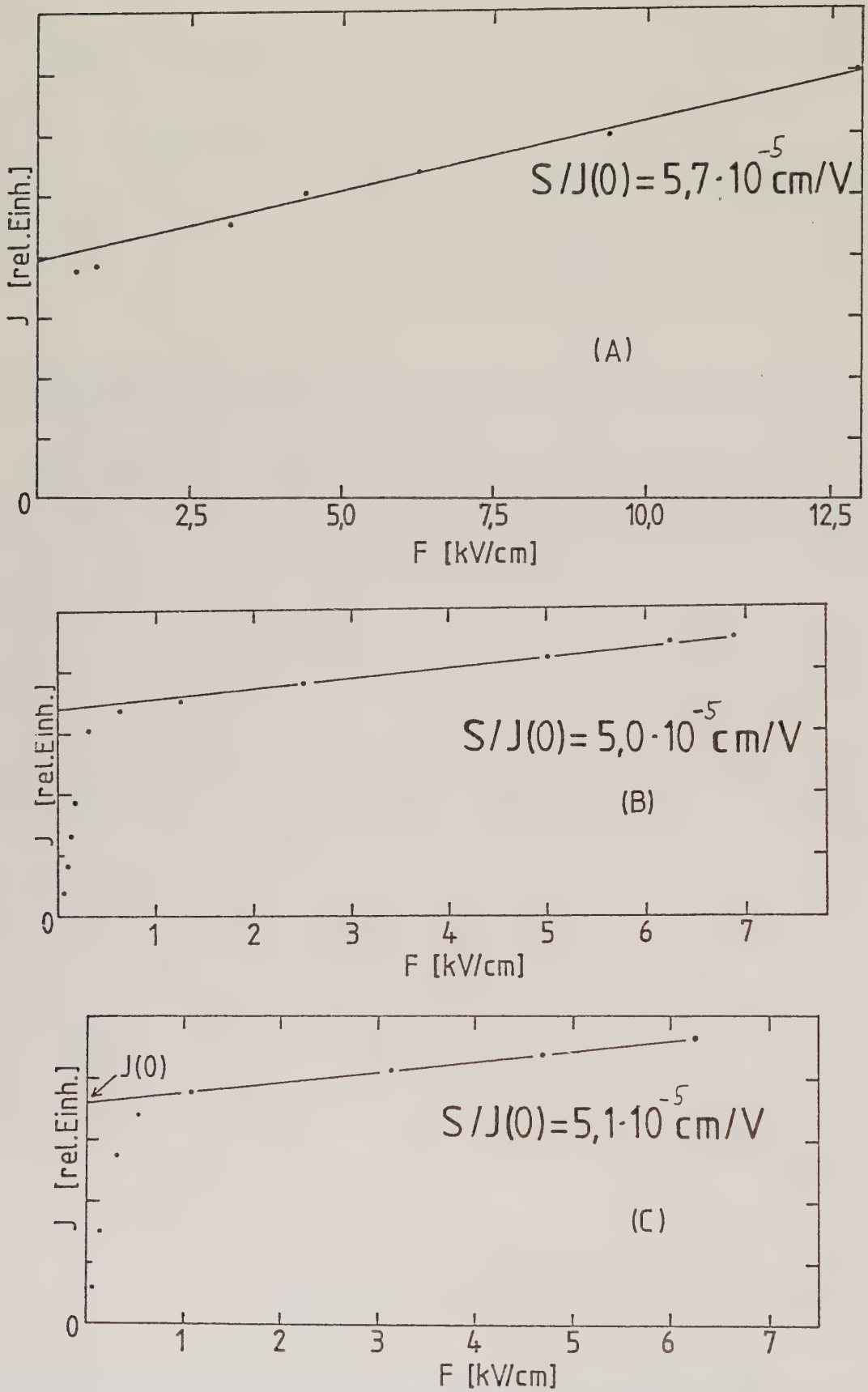


Abb. 6.1 - Abhängigkeit des Photostroms J von der elektrischen Feldstärke F. (A) 1 - Methylnaphthalin, (B) Anthracen, (C) Pyren in Neopentan

messene Photostrom in Abhängigkeit der Photonenenergie für TMPD in Neopentan dargestellt. Im Bereich von etwa 5 bis 7 eV (A) erfolgt Photoionisation des TMPD. Bei etwa 7 eV setzt die Absorption des Lösungsmittels Neopentan ein, und das Licht wird in einer dünnen Schicht hinter dem Fenster absorbiert. Bei etwa 9 eV liegt die Schwelle für die Photoleitung des Neopentans (B). Der starke Abfall des Photostromes ab etwa 11 eV wird durch die einsetzende Absorption des LiF-Fensters der Meßzelle verursacht.

Abb. 6.3 zeigt das im Bereich (A) gemessene Photoleitungsspektrum von Anthracen in Neopentan. Korrigierte Spektren $\phi(E,F)$ wurden mit Hilfe des gemessenen Photonenflusses erhalten. Die Quantenausbeute bei Feldstärke Null $\phi(E,0)$ wurde aus Gl. (6.1) und Gl. (5.1) bestimmt. In den Abb. 6.4 und 6.5 sind die Ergebnisse für $\phi(E,0)$ in Abhängigkeit der Photonenenergie für TMPD in Neopentan, iso-Pentan und n-Pentan dargestellt. Die Nullfeldquantenausbeuten $\phi(E,0)$ für Anthracen in Neopentan und n-Pentan sowie für Pyren und 1-Methylnaphthalin in Neopentan zeigen die Abb. 6.6 bis 6.9. Zum Teil enthalten die Abbildungen auch Ergebnisse zur Löschung des Photostroms durch elektronegative Verbindungen. Darauf wird im folgenden Kapitel eingegangen.

Die $\phi(E,0)$-Werte von TMPD sind abhängig vom Lösungsmittel. In n-Pentan sind sie am kleinsten und nehmen über iso-Pentan zu Neopentan hin zu, da die Elektronenbeweglichkeit und damit die Thermalisierungslänge in dieser Reihenfolge ansteigt. Ein direkter Vergleich der absoluten $\phi(E,0)$-Werte mit denen anderer Autoren ist nicht möglich, da identische Systeme bisher in diesem Energiebereich nicht untersucht wurden. Choi et al. (1982) untersuchten die Photoionisation von TMPD in Tetramethylsilan, 2,2,4-Trimethylpentan und n-Hexan. Da die Elektronenbeweglichkeit von Neopentan (μ = 55 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) mit der von Tetramethylsilan (μ = 90 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) und die von n-Pentan (μ = 0.16 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) mit der von n-Hexan (μ = 0.09 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) vergleichbar ist, ist in diesen Systemen zumindest ein qualitativer Vergleich möglich. Dabei zeigt sich, daß die $\phi(E,0)$-Werte in Neopentan und Tetramethylsilan für $E > 5.5$ eV etwa übereinstimmen, in n-Pentan sind sie um einen Faktor zwei größer als in n-Hexan. Absolute Quantenausbeuten von Anthracen und 1-Methylnaphthalin in unpolaren organischen Flüssigkeiten sind bisher nicht mitgeteilt worden. Für Pyren in 2,2,4-Trimethylpentan wurde $\phi(E,0) = 0,057$ für $E = 6,7$ eV berichtet (Holroyd und Jicha, 1982).

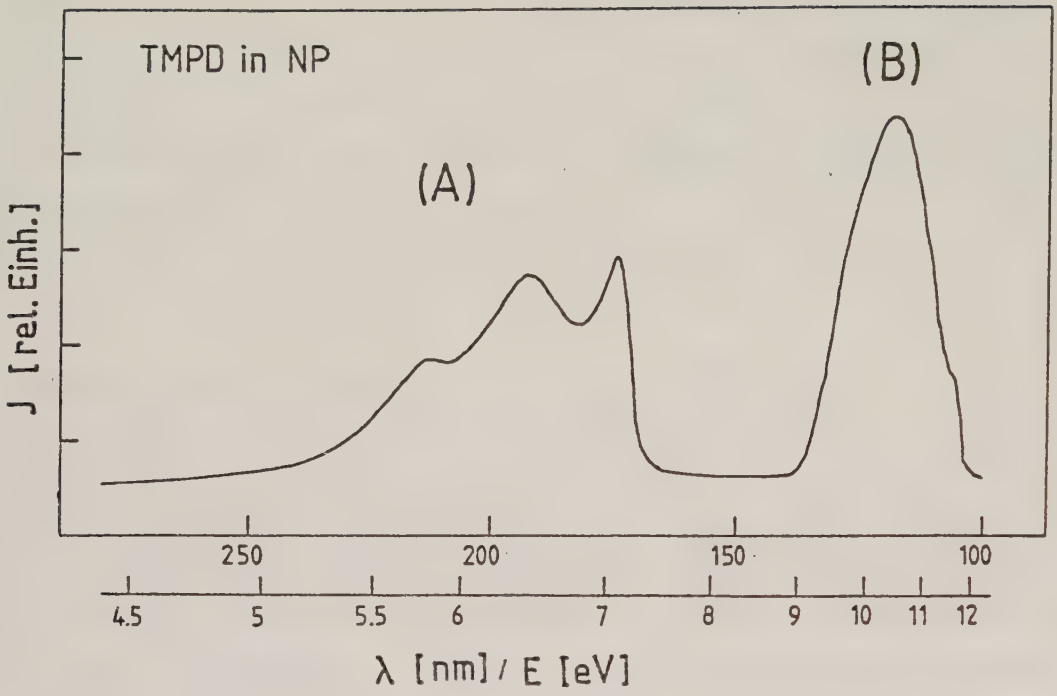


Abb. 6.2 - Photostrom J von TMPD in Neopentan als Funktion der Wellenlänge λ bzw. der Photonenenergie E

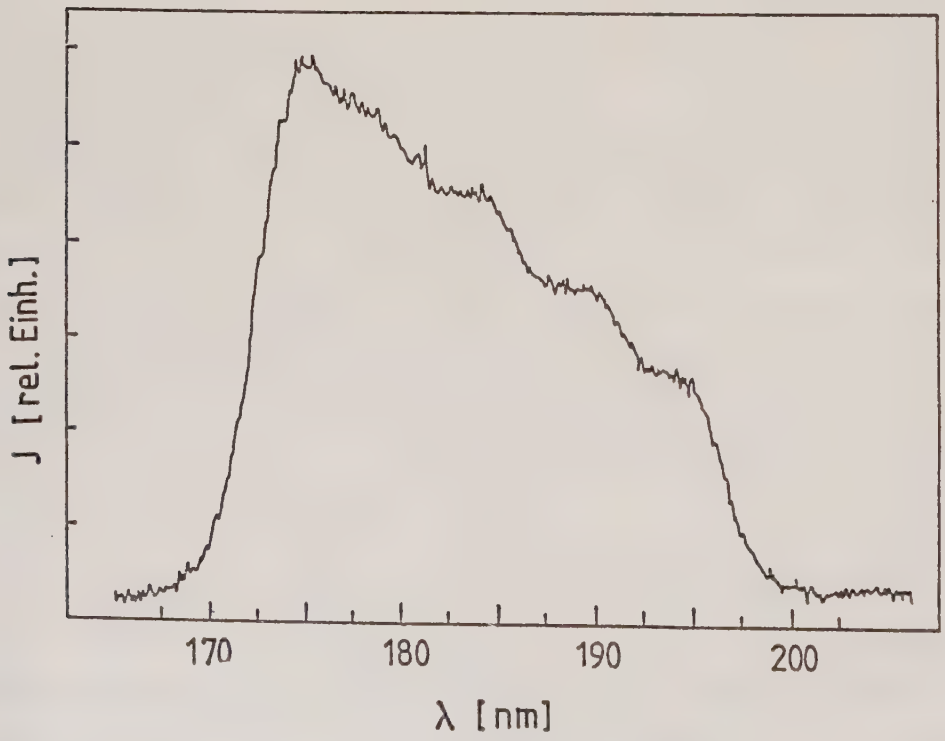


Abb. 6.3 - Photostrom J von Anthracen in Neopentan als Funktion der Wellenlänge λ

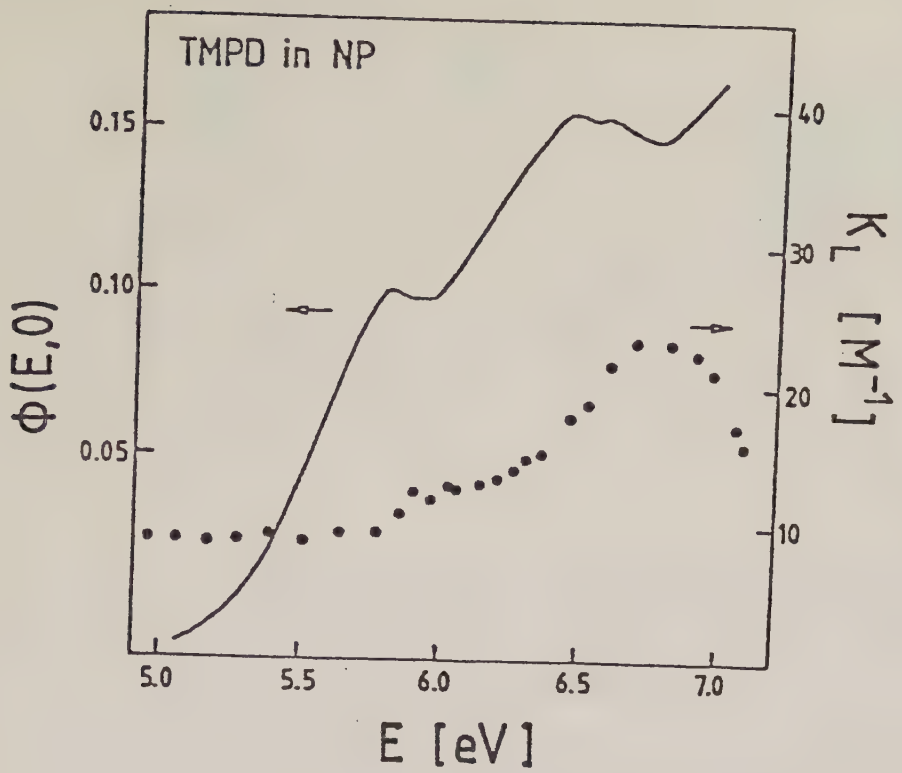


Abb. 6.4 - Nullfeldquantenausbeute $\phi(E,0)$ und Löschkonstante K_L von TMPD in Neopentan als Funktion der Photonenenergie E; Löscher: CCl_4

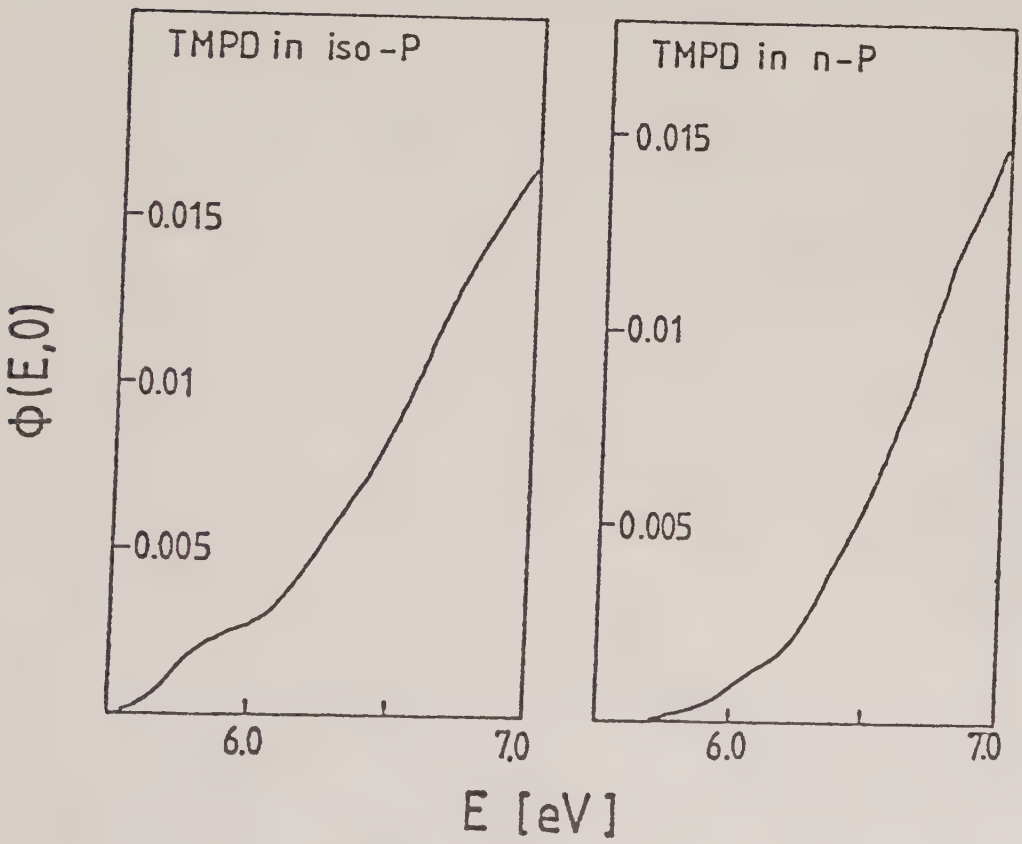


Abb. 6.5 - Nullfeldquantenausbeute $\phi(E,0)$ von TMPD in iso-Pentan und n-Pentan als Funktion der Photonenenergie E

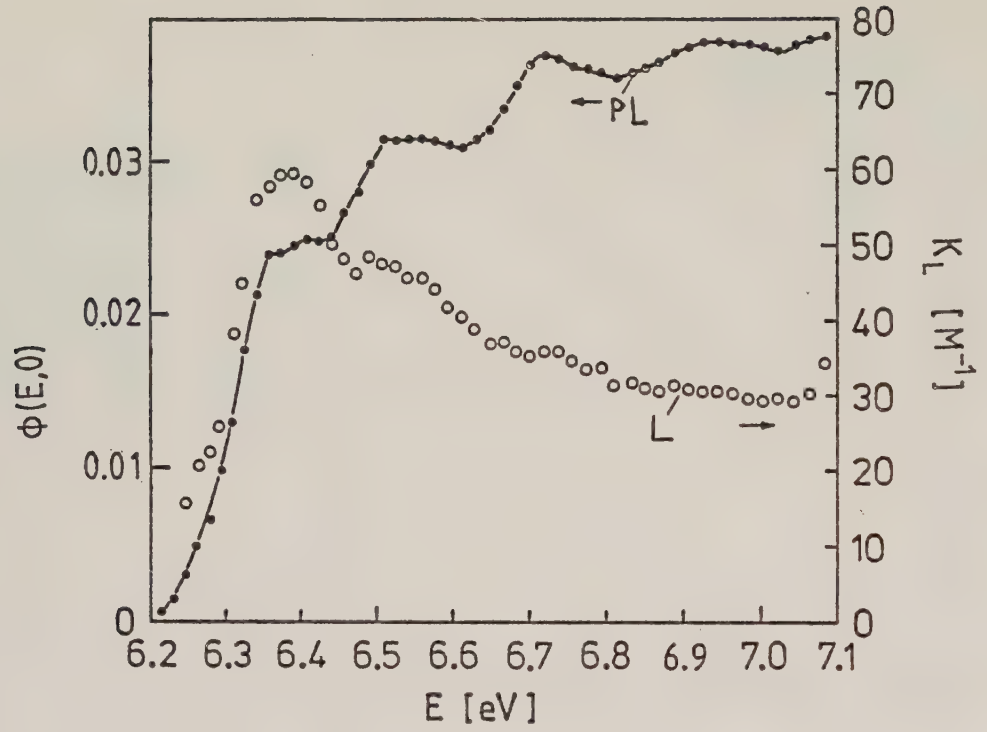


Abb. 6.6 - Nullfeldquantenausbeute $\phi(E,0)$ und Löschkonstante K_L von Anthracen in Neopentan als Funktion der Photonenenergie E; Löscher: Perfluoromethylcyclohexan

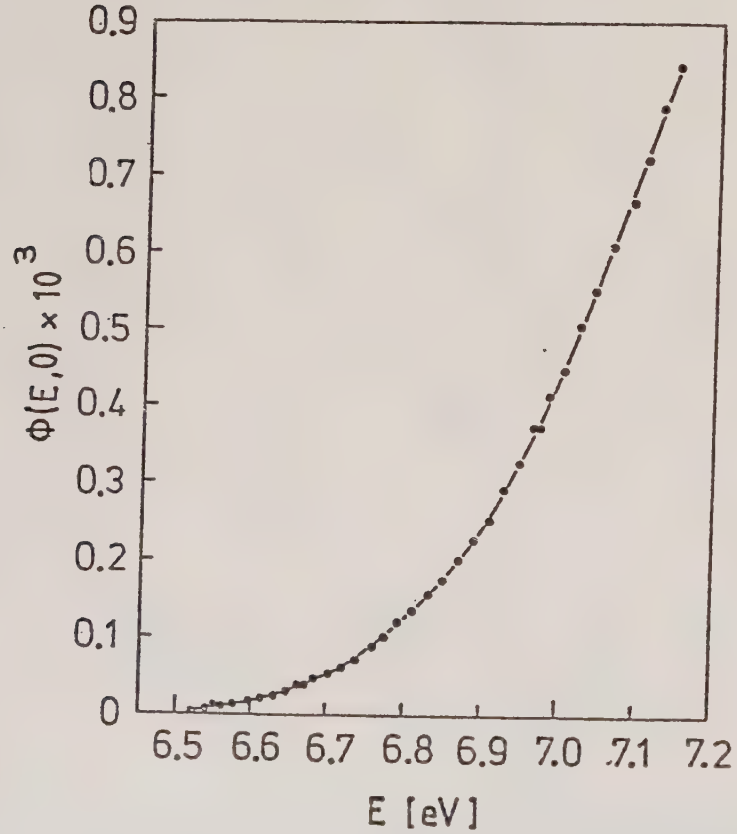


Abb. 6.7 - Nullfeldquantenausbeute $\phi(E,0)$ von Anthracen in n-Pentan als Funktion der Photonenenergie E

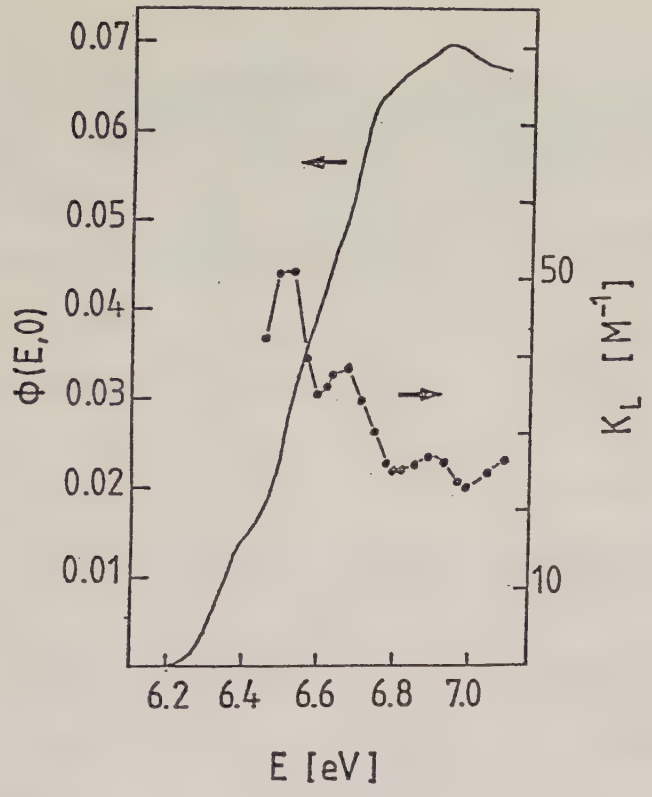


Abb. 6.8 - Nullfeldquantenausbeute $\phi(E,0)$ und Löschkonstante K_L von Pyren in Neopentan als Funktion der Photonenenergie E; Löscher: Perfluoro-n-hexan

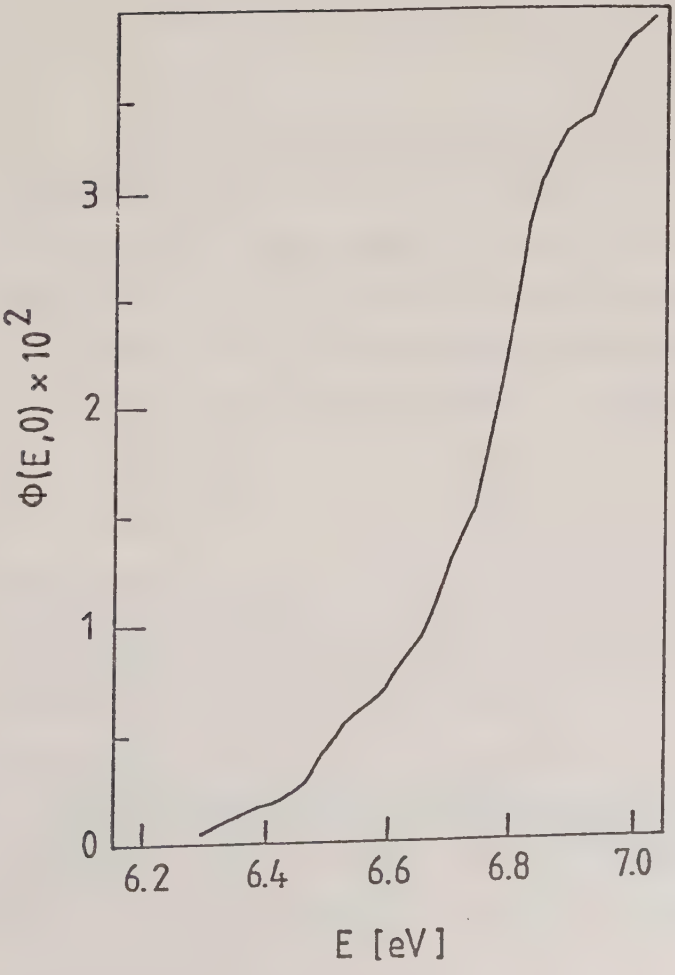


Abb. 6.9 - Nullfeldquantenausbeute $\phi(E,0)$ von 1-Methylnaphthalin in Neopentan als Funktion der Photonenenergie E

Tabelle 2: Gasphasenphotoionisationspotentiale IP, Photoleitungsschwellen in Lösung E_g und Polarisationsenergie P_+ des positiven Ions. Alle Energien in (eV). T = 296K

Verbindung	IP		Lösungsm.	E_g	$V_o(f)$	P_+
TMPD	$\leq$ 6.2	(a)	Neopentan[1)]		-0.40	
			iso-Pentan	5.46		
			n-Pentan	(5.54*)	-0.01	(-0.65)*
DEA[2)]	6.99	(b)	TMSi	5.41	-0.62	-0.96
			Neopentan	5.64	-0.40	-0.95
Anthracen	7.47	(c)	Neopentan	6.18	-0.40	-0.89
			n-Pentan	6.43	-0.01	-1.03
1-Methyl-naphthalin	7.95	(d)	Neopentan	6.2	-0.40	-1.35
Pyren	7.44	(c)	Neopentan	6.19	-0.40	-0.85

*) Extrapolation wegen der Kleinheit der Ströme und der begrenzten Gültigkeit von Gl. (6.2) mit einem Fehler von mehreren Zehnteln eV behaftet

Referenzen:

a) eigene Messung; Y.Nakato, M.Ozaki, A.Egawa und H.Tsubomura, Chem.Phys.Lett. 9, 615 (1971); M.Batley und L.E.Lyons, Mol.Cryst.3, 357 (1968).

b) P.G.Farrell und J.Newton, J.Phys.Chem. 69, 3506 (1965)

c) E.E.Koch et al., Chem.Phys.Lett. 21, 501 (1973)

d) R.P.Blaunstein und L.G.Christophorou, Rad.Res.Rev. 3, 69 (1971)

e) R.Boschi and W.Schmidt, Tetrahedron Letters 25, 2577 (1972)

f) A.O.Allen, NSRDS-NBS 58 (1976)

Anmerkungen:

1) Die Photoionisationsschwelle von TMPD in Neopentan konnte experimentell nicht ermittelt werden. In dem entsprechenden Spektralbereich um 270nm passiert die Strahlung zweiter Ordnung den Monochromator und führt zur Photoionisation des Neopentans, was der Photoionisation des TMPD's störend überlagert ist.

2) Die Photoionisationsschwelle von N,N-Diethylanilin wurde nicht mit Synchrotronstrahlung am DESY bestimmt, sondern im HMI mit einer Deuteriumlampe und einem Gittermonochromator für den ultravioletten Spektralbereich.

In der Tabelle 2 sind die Werte für die Photoionisationsschwellen der untersuchten aromatischen Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute $\phi(E,F)$ von der Photonenenergie E läßt sich in der Nähe der Photoleitungsschwelle E_g in den untersuchten Systemen durch

$$\phi(E,F) \sim (E - E_g)^2 \qquad (6.2)$$

darstellen. In den Abb. 6.10, 6.11 und 6.12 ist die Wurzel der relativen Quantenausbeute dargestellt als Funktion von E für die Systeme Anthracen/Neopentan, Pyren/Neopentan, Anthracen/n-Pentan und TMPD/iso-Pentan. Für alle in Tabelle 2 aufgeführten Systeme ließ sich auf diese Weise E_g ermitteln. Auf der rechten Ordinate von Abb. 6.12 sind ferner Werte eingetragen, die auf einem Modell basieren, das in Kap. 7 diskutiert wird.

Die Polarisationsenergie des positiven Ions P_+ wurde mit Gl. (2.6) und den bekannten Werten für das Ionisationspotential in der Gasphase IP und dem entsprechenden V_o-Wert für das Lösungsmittel berechnet (siehe Tab.2). Während der Durchführung der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden von Holroyd und Mitarbeitern ebenfalls Photoionisationsexperimente an aromatischen Molekülen in unpolaren flüssigen Kohlenwasserstoffen ausgeführt. Auch sie fanden, daß sich die Quantenausbeute in der Nähe der Schwelle mit Hilfe von Gl. (6.2) darstellen läßt. Mit Ausnahme von Anthracen in n-Pentan untersuchten sie jedoch andere Systeme. Für Anthracan in n-Pentan berichten sie E_g = 6.4 eV (Holroyd und Jicha, 1982), was mit unserem Wert sehr gut übereinstimmt. In einer neueren Arbeit (Holroyd et al., 1983 b) approximierten sie die Energieabhängigkeit der Quantenausbeute mit $\phi(E,F) \sim (E - E_g)^{5/2}$.

Neben der Abhängigkeit der absoluten Quantenausbeute $\phi(E,0)$ und Photoleitungsschwelle E_g der untersuchten Aromaten vom Lösungsmittel zeigt sich auch ein starker Einfluß des Lösungsmittels auf die Struktur der Photoleitungsspektren. Die Photoleitungsspektren von TMPD in Neopentan, iso-Pentan und n-Pentan verlieren mit abnehmender Elektronenbeweglichkeit des Lösungsmittels an Struktur. Während in Neopentan zwei Maxima im Spektrum

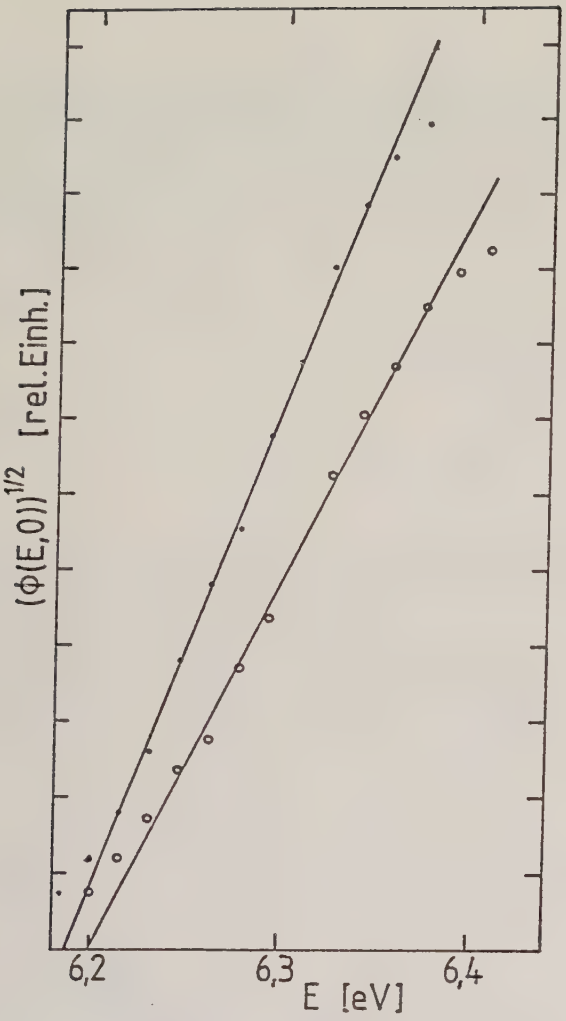


Abb. 6.10 -
Wurzel der Nullfeldquantenausbeute $(\phi(E,0))^{1/2}$ von Anthracen (·) und Pyren (o) in Neopentan als Funktion der Photonenenergie E

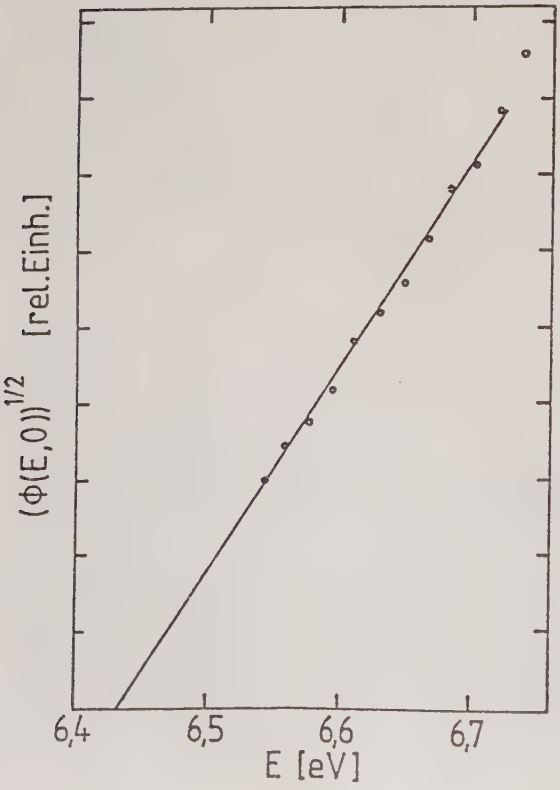


Abb. 6.11 -
Wurzel der Nullfeldquantenausbeute $(\phi(E,0)^{1/2}$ von Anthracen in n-Pentan als Funktion der Photonenenergie E

von TMPD beobachtet werden, zeigt das Spektrum in iso-Pentan nur noch eine ausgeprägte Schulter, und in n-Pentan ist diese Schulter fast verschwunden. Noch deutlicher zeigt sich dieser Effekt im Fall von Anthracen. In Neopentan weist das Photoleitungsspektrum mehrere relative Maxima auf, dagegen wächst die Quantenausbeute in n-Pentan kontinuierlich an. Die Struktur ist verloren gegangen.

In Tabelle 3 findet sich eine Zusammenstellung der Photonenenergien E_i, bei denen relative Maxima bzw. Schultern in der spektralen Abhängigkeit der Quantenausbeute $\phi(E,0)$ gefunden wurden. Die energetische Lage der relativen Maxima, die sich in einer Schulterstruktur äußern, wurde nach einem in der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie gebräuchlichen Verfahren (siehe z.B. Scheffler und Stegmann, 1970) ermittelt. Dazu wurde die erste Ableitung des Photoleitungsspektrums $d/dE(\phi(E))$ oder $d/d\lambda\ (\phi(\lambda))$ gebildet. Dies ist am Beispiel des Spektrums von TMPD in iso-Pentan in Abb. 6.13 dargestellt. Diejenige Wellenlänge λ, die in der Mitte zwischen dem ersten Maximum und dem ersten Minimum von $d/d\lambda(\phi(\lambda))$ liegt, wird als die Wellenlänge identifiziert, bei der das Maximum, das sich nur als Schulter bemerkbar macht, im Spektrum auftritt.

Die Tabelle 3 enthält ferner Energiewerte, die von Holroyd und Preses (Holroyd et al., 1983a) an verwandten Systemen ermittelt wurden. Die Quantenausbeute von TMPD zeigt ein erstes Maximum bei 5,8 eV in Neopentan und bei 5,85 eV in iso-Pentan. Die Lage eines Maximums bei etwa $5,8 \pm 0,5$ eV wurde auch für TMPD in TMSi und iso-Oktan beobachtet (Sethi et al., 1980; Braun et al., 1981). Die Lage dieses Maximums ist also nur schwach abhängig von den Eigenschaften der genannten Lösungsmittel.

Da Lösungsmittel niedriger Elektronenbeweglichkeit zu einer starken Verbreiterung der in den Photoleitungsspektren beobachteten Übergänge führen, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei diesen Übergängen um Rydberg-Übergänge handelt (s. 2.2). Absorptionsspektroskopische Untersuchungen, die die Existenz von Rydberg-Zuständen in den in Tabelle 3 genannten Lösungen nachweisen, sind nicht bekannt. Für Anthracen (Koch et al., 1973) und Azulen (Kitagawa et al., 1966) liegen jedoch die Absorptionsspektren für die Gasphase vor. Sie weisen eine Reihe von Rydberg-Übergängen auf. In der Gasphase treten starke Rydberg-Übergänge in An-

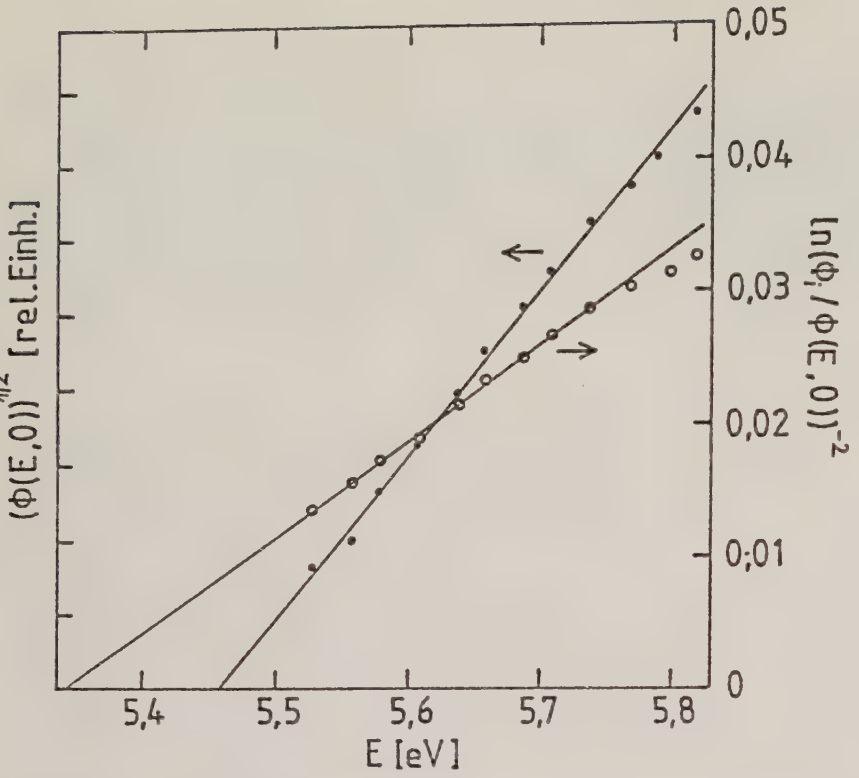


Abb. 6.12 - Wurzel der Nullfeldquantenausbeute $(\phi(E,0))^{1/2}$ und $\ln(\phi_i/\phi(E,0))^{-2}$ ($\phi_i = 0,5$) von TMPD in iso-Pentan als Funktion der Photonenenergie in der Nähe der Schwelle

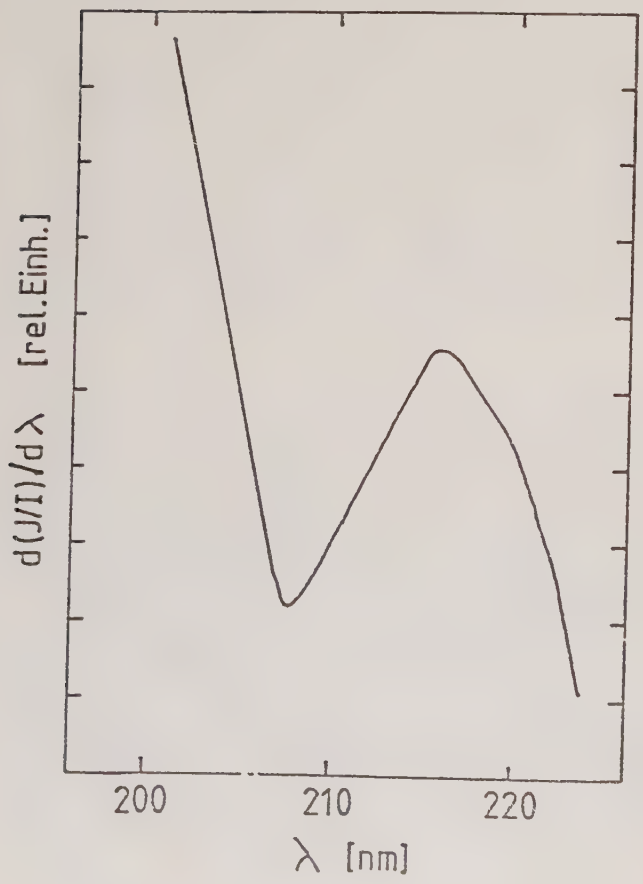


Abb. 6.13 -
Erste Ableitung $d/d\lambda(J/I)$ des Photoleitungsspektrums von TMPD in iso-Pentan als Funktion der Wellenlänge λ

Tabelle 3 - Energien E_i der relativen Maxima in den Photoleitungsspektren einiger organischer Moleküle in verschiedenen flüssigen Kohlenwasserstoffen (a). 2,2,4-TMP = 2,2,4-Trimethylpentan; 2,2,4,4-TMP = 2,2,4,4-Tetramethylpentan

Substanz	Lösungsmittel	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_g
Anthracen	Neopentan		6,39	6,55	6,72	6,95	6,18
	2,2,4,4-TMP *)	6,29	6,46	6,63			6,06
	2,2,4-TMP *)	6,38	6,54	6,76			6,14
1,2-Benzanthracen *)	Neopentan	6,35	6,54	6,69	6,92		5,96
	2,2,4-TMP	6,38	6,56	6,71			6,16
Perylen *)	2,2,4-TMP	5,99	6,17	6,36	6,53	6,69	5,78
Azulen *)	2,2,4-TMP	6,30	6,48	6,72			6,06
Pyren	Neopentan	6,38	6,57	6,75	6,94		6,2
1-Methylnaphthalin	Neopentan	6,35	6,53	6,70	6,86	6,97	6,2
Triphenylamin *)	2,2,4-TMP	5,96	6,10	(6,47)	(6,54)		5,66

(a) Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Daten sind von Holroyd und Preses gemessen worden. Sie sind hier mit aufgeführt, da sie ebenfalls die Bedeutung der Rydberg-Zustände demonstrieren und Teil einer gemeinsamen Publikation darstellen (Holroyd, Preses, Böttcher, Schmidt, J.Phys.Chem., im Druck)

thracen bei 6,43, 6,53, 6,71, 6,88 und 6,99 eV auf. Diese Übergänge gehören zu zwei Rydberg-Serien mit unterschiedlichem Quantendefekt δ, die gegen das Ionisationspotential IP = 7,47 eV konvergieren. Die Übergänge bei 6,43 und 6,71 eV führen zu vibronisch angeregten Rydberg-Zuständen (v_Ω = 1). Den im Photoleitungsspektrum von Anthracen in Neopentan auftretenden Übergängen bei 6,39, 6,55, 6,72 und 6,95 eV können daher vier der fünf Linien, die in diesem Spektralbereich im Gasphasenabsorptionsspektrum auftreten, zugeordnet werden. Die in 2,2,4-Trimethylpentan und 2,2,4,4-Tetramethylpentan beobachteten Übergänge lassen sich ebenso Rydberg-Übergängen in der Gasphase von Anthracen zuordnen.

Im Fall von Azulen führt der Vergleich der in den Photoleitungsspektren in Neopentan und 2,2,4-Trimethylpentan auftretenden Maxima und des Gasphasenabsorptionsspektrum zum analogen Resultat: Die Maxima der Photoionisationsquantenausbeute treten bei Energien auf, die Rydberg-Übergängen des Moleküls in der Gasphase entsprechen. Es gibt keine Gasphasendaten für 1-Methylnaphthalin. Koch et al. (1972) berichten jedoch vibronisch angeregte Rydberg-Zustände des Naphthalins bei 6,78 (v_Ω = 0), 6,95, 7,09 und 7,27eV. Das Ionisationspotential von Naphthalin ist um 0,2 eV größer als das von 1-Methylnaphthalin. Eine Rotverschiebung der genannten Rydberg-Linien um 0,2 eV führt ungefähr zu den Übergängen, die für 1-Methylnaphthalin in Neopentan beobachtet wurden. Für die anderen Verbindungen sind Absorptionsspektren in diesem Bereich des Vakuum-UV nicht erhältlich. Viele der in den Photoleitungsspektren beobachteten Übergänge besitzen einen energetischen Abstand von etwa 0,17 $\pm$ 0,02 eV und könnten daher vibronisch angeregten Rydberg-Zuständen entsprechen. Aufspaltungen dieser Größenordnung sind typisch für aromatische Kohlenwasserstoffe. Sie gehören zu einer symmetrischen Schwingung der Kohlenstoffringstruktur und werden in den Absorptions- und Photoelektronenspektren der betreffenden Moleküle beobachtet (Koch et al., 1973; Boschi et al., 1972).

6.1.3 Löschung der Photoleitung

In den folgenden Systemen wurde der Einfluß elektronegativer Löschmoleküle auf die Quantenausbeute der Photoleitung untersucht: TMPD/Neopentan und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) als Löschmolekül; Anthracen/

Neopentan und Perfluoromethylcyclohexan (PFMCH); Pyren/Neopentan und Perfluoro-n-hexan (PFnH). Die Löschmoleküle PFMCH und PFnH sind im untersuchten Spektralbereich bis 175 nm transparent. Im Fall von CCl_4 als Löscher wurde der Photostrom korrigiert für den Anteil des Lichtes, der durch das CCl_4 absorbiert wurde und daher nicht zur Photoionisation beiträgt. Für Wellenlängen $\lambda > 195$ nm wurden dazu die Absorptionsspektren von CCl_4 und TMPD in Neopentan bestimmt, für $\lambda \leq 195$ nm wurden Literaturdaten der Absorptionsspektren von CCl_4 (Rao, 1975) und TMPD in n-Pentan (Kourouklis et al., 1982) benutzt.

Die experimentell ermittelte Abhängigkeit des Photostromes J von der Konzentration der Löschermoleküle c_L läßt sich in einem gewissen Konzentrationsbereich gut durch die folgende Gleichung

$$J_o/J_L = A + K_L c_L \qquad (6.3)$$

beschreiben. J_o ist der Photostrom in Abwesenheit von Löschmolekülen, J_L ist der Photostrom bei der Konzentration c_L, A und K_L sind Konstanten und hängen nicht von c_L ab. Im Fall von Anthracen (Abb. 6.14) wird das Löschverhalten im Energiebereich von 6,65 bis 7,1 eV und im Konzentrationsbereich von $0{,}029\ M \leq c_L \leq 0{,}22\ M$ mit $A \approx 1{,}1 \pm 0{,}5$ durch Gl.(6.3) gut beschrieben. Unterhalb 6,65 eV wird die Qualität der Übereinstimmung mit Gl. (6.3) schlechter. Wegen der begrenzten Anzahl von Konzentrationen, die untersucht wurden, läßt sich nicht ausschließen, daß J_o/J_c durch Gl. (6.3) bei kleineren Konzentrationen besser approximiert wird. Die nach Gl. (6.3) erhaltenen Werte für die Löschkonstante K_L des Systems Anthracen/Neopentan und PFMCH in Abhängigkeit der Photonenenergie zeigt Abb. 6.6.

Das Löschverhalten des Photostromes von Pyren durch PFnH in Neopentan wurde im Konzentrationsbereich $0{,}048\ M \leq c_L \leq 0{,}75\ M$ und im Energiebereich von 6,35 bis 7,1 eV untersucht. In diesem Energiebereich und für Konzentrationen $c_L \leq 0{,}41$ M folgt J_o/J_L (Gl. (6.3)) mit $0{,}5 \leq A \leq 1{,}7$ in Abhängigkeit der Photonenenergie. In Abb. 6.15 ist J_o/J_L für zwei verschiedene Photonenenergien dargestellt. Es zeigt sich, daß die Überein-

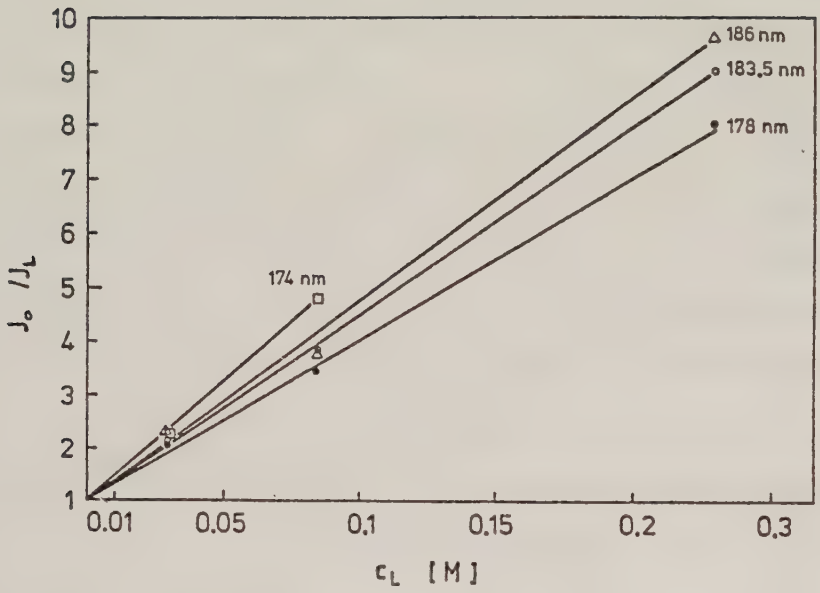


Abb. 6.14 - Photostromlöschung J_o/J_L von Anthracen in Neopentan als Funktion der Löscherkonzentration c_L; Löscher: Perfluoro-methylcyclohexan

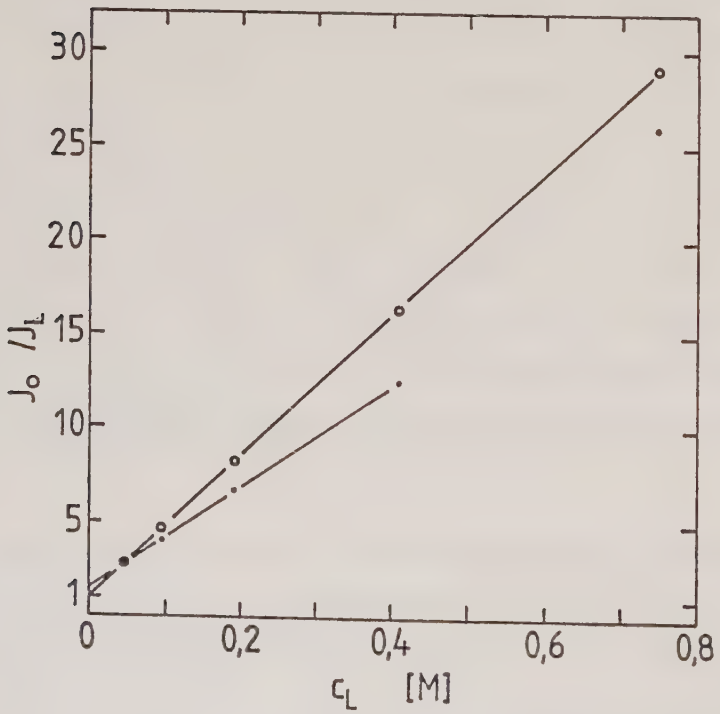


Abb. 6.15 - Photostromlöschung J_o/J_L von Pyren in Neopentan als Funktion der Löscherkonzentration c_L; Löscher: Perfluoro-n-hexan

stimmung nach Gl. (6.3) auch für höhere Löscherkonzentrationen gut ist ($c_L \leq 0,75$ M), wenn $A \approx 1$. Die Löschkonstante K_L in Abhängigkeit der Photonenenergie zeigt Abb. 6.8.

Die Energieabhängigkeit von K_L für TMPD/Neopentan und CCl_4, die im Konzentrationsbereich 0,02 M $c_L \leq 0,405$ M ermittelt wurde, ist in Abb. 6.4 dargestellt. Von 5 eV bis 5,8 eV ist K_L ziemlich konstant und beginnt oberhalb 5,8 eV anzuwachsen mit einem Maximum bei etwa 6,7 eV. Die Löschkonstante variiert im untersuchten Spektralbereich von 8,5 M^{-1} bis 22,8 M^{-1}. Lee und Lipsky (1982), die kürzlich eine ausführliche Untersuchung der Photostromlöschung von TMPD durch Fluorkohlenstoffe durchführten, fanden keine signifikante Änderung von K_L im Energiebereich von 5,17 bis 6,70 eV.

Die bei der Photostromlöschung von Anthracen/Neopentan durch PFMCH auftretende Energieabhängigkeit (Abb. 6.6) scheint der im Photoionisationsspektrum beobachteten Struktur zu entsprechen . Die Löschkonstante zeigt relative Maxima, die zwar weniger ausgeprägt sind, bei gleichen Energien wie die Photoleitung. Im Falle der Energieabhängigkeit der Löschkonstante K_L beim System Pyren/Neopentan und PFnH (Abb. 6.8), bei der Maxima bei 6,5 eV, 6,67 eV und 6,88 eV auftreten, ist jedoch eine eindeutige Zuordnung dieser Extrema mit denen im Photoleitungsspektrum nicht möglich.

6.2 Absorptionsspektren organischer Moleküle in Lösung

Wie die unter 6.1.2 dargestellten Ergebnisse zeigen, weisen die Photoleitungsspektren einiger aromatischer Moleküle in Lösungsmitteln hoher Elektronenbeweglichkeit auf die Anregung von Rydberg-Zuständen der Moleküle hin, die dann in Ladungsträgerpaare zerfallen. Daher wurden Versuche unternommen, die Existenz von Rydberg-Zuständen organischer Moleküle in unpolaren organischen Lösungsmitteln absorptionsspektroskopisch nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurden Moleküle ausgewählt, die in der Gasphase angeregte Rydberg-Zustände im Spektralbereich unterhalb von 6,4 eV besitzen. Die Einschränkung des Spektralbereichs ergibt sich aus der maximalen Photonenenergie,bis zu der das für diese Experimente verwendete Spektrometer die Aufnahme von Spektren ermöglicht.

Untersucht wurden die Absorptionsspektren von TMPD, N,N-Diethylanilin (DEA), N,N-Dimethylanilin (DMA), 1,4-Diazabicyclooctan (DABCO) und Tetracen in einer Reihe unpolarer organischer Lösungsmittel bei Zimmertemperatur. Ferner wurde das Absorptionsspektrum von DEA, DMA und TMPD in der Gasphase ermittelt. Das Absorptionsspektrum von TMPD in der Gasphase, das bisher nicht bekannt war, unterscheidet sich deutlich von dem in n-Pentan (Abb. 6.16). Eine schwache Absorptionsbande, die als Schulter bei 300 nm in der Gasphase auftritt, verschwindet in n-Pentan. Sie läßt sich daher einem Rydberg-Zustand zuordnen.

Abb. 6.17 zeigt die Absorptionsspektren von DEA in der Gasphase und in den Lösungsmitteln n-Pentan, Neopentan und TMSi. Diejenigen im Gasphasenspektrum auftretenden Maxima, die in n-Pentan oder einem anderen Lösungsmittel niedriger Elektronenbeweglichkeit nicht mehr beachtet wurden, sind Rydberg-Übergänge von DEA. Die in Tabelle 4 angegebenen Energien E_i der Rydberg-Übergänge in der Gasphase stimmen gut mit den Werten von Tsubomura und Sakata (1973) überein.

Tabelle 4 - Rydberg-Übergänge, E_i von DEA in der Gasphase und in Neopentan und TMSi. Energien in (eV)

	E_1	E_2	E_3	E_4	
Gasphase	4.55	4.83	5.23	5.62	(eigene Messung)
	4.58	4.84	5.21	5.63	(Tsubomura und Sakata)
Neopentan			5.23		
TMSi			5.11		

Im Absorptionsspektrum von DEA in TMSi und in Neopentan tritt deutlich eine Schulter auf, die in n-Pentan nicht festzustellen ist. Die Energie dieses Rydberg-Zustandes in TMSi und Neopentan wurde nach dem unter 6.1.2 beschriebenen Verfahren ermittelt. Er ist dem unter E_3 aufgeführten Rydberg-Übergang der Gasphase zuzuordnen. Für diese Zuordnung spricht, daß die übrigen Rydberg-Übergänge E_1, E_2 und E_4 im Gasphasenspektrum schwächer als E_3 hervortreten. Die Verbreiterung der Rydberg-Übergänge in TMSi und Neopentan läßt daher nur die Beobachtung von E_3 in diesen Lösungsmitteln zu. In TMSi ist der Übergang um 0,12 eV rotverschoben gegenüber der Gasphase. In Neopentan tritt der Übergang unverschoben auf. In TMSi ist die Verbreiterung schwächer als in Neopentan. Die stärkere Rotverschiebung sowie die schwächere Verbreitrtung des Übergangs in TMSi kann man durch die schwächere repulsive Wechselwirkung des Rydberg-Elektrons in TMSi im Vergleich mit Neopentan erklären, was auch durch die V_o-Werte (V_o(TMSi) = -0,57, V_o(NP) = 0,36) in den beiden Flüssigkeiten gestützt wird (vgl. Kap.2.2). Das Absorptionsspektrum von DMA in der Gasphase zeigt einen Übergang bei 4,68 eV, der in n-Pentan nicht beobachtet wird. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Tsubomura und Sakata (1973). In TMSi und Neopentan läßt sich dieser Rydberg-Übergang von DMA, der in der Gasphase nur schwach hervortritt, nicht nachweisen.

Das Gasphasenabsorptionsspektrum von DABCO (Halpern et al., 1969) zeigt Abb. 6.18. Es setzt sich zusammen aus Rydberg-Übergängen zu 3p-Zuständen, die vibronisch aufgespalten sind und einem überlagerten Kontinuum, das wahrscheinlich Rydberg-Anregungen in 3s-Zuständen entspricht (Robin, 1975, B.II, S.313 f.).

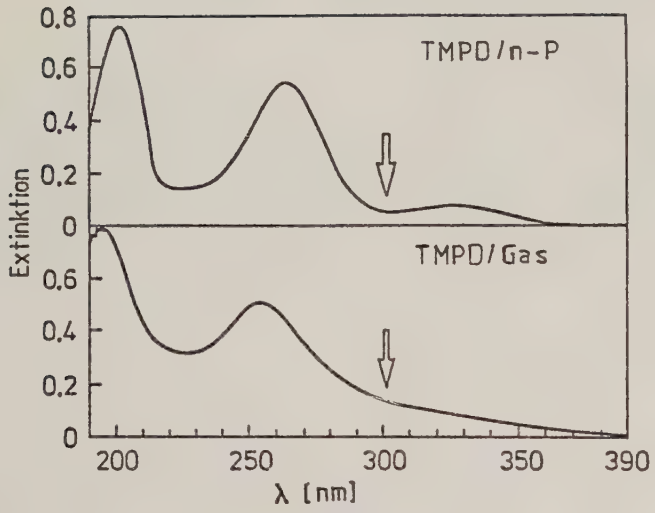


Abb. 6.16 - Absorptionsspektrum von TMPD in der Gasphase und in n-Pentan

Pfeile kennzeichnen Rydberg-Übergänge

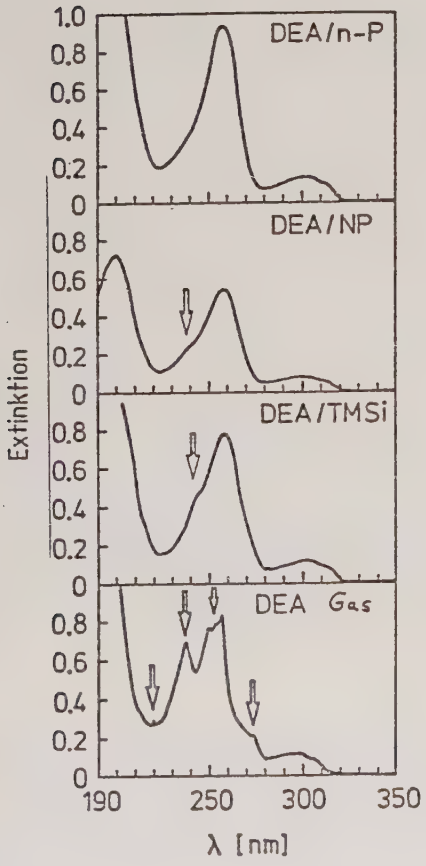


Abb. 6.16 - Absorptionsspektrum von Diethylanilin (DEA) in der Gasphase, in n-Pentan, in Neopentan und Tetramethylsilan

Die Spektren von DABCO in den verwendeten Lösungsmitteln (siehe Tab. 5) zeigen die vibronische Aufspaltung nicht. Die Spektren von DABCO in TMSi und iso-Pentan sind in Abb. 6.19 dargestellt. Die Struktur der Spektren, die in den übrigen Lösungsmitteln (vgl. Tab. 5) erhalten wurde, ist ähnlich. Deutlich zeigt sich eine Abhängigkeit der Energie des Absorptionsmaximums vom Lösungsmittel. Die Energien der Absorptionsmaxima sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Energie des Absorptionsmaximums des Absorptionsspektrums von DABCO in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	E_{max}(eV)
TMSi	5,26
n-Pentan	5,39 (5,43)*
iso-Octan	5,40
Perfluoro-n-hexan	5,45
iso-Pentan	5,51

* Y.Muto, Y.Nakato und H.Tsubomura
Chem.Phys.Lett. 9, 597 (1971)

Die starke Verbreiterung der vibronisch aufgespaltenen Übergänge, die das Auftreten einer einzigen Absorptionsbande von DABCO in den Lösungsmitteln zum Ergebnis hat, und die relativ starke Verschiebung dieser Bande in Abhängigkeit des Lösungsmittels sind typische Merkmale für Rydberg-Zustände (siehe Kap. 2.2). Bei den anderen untersuchten Molekülen ist die Beobachtung von Rydberg-Zuständen in unpolaren Lösungsmitteln schwierig, weil die Verbreiterung der Rydberg-Übergänge bewirkt, daß diese von den starken Valenzübergängen überdeckt werden. Da DABCO in dem untersuchten Spektralbereich keine Valenzübergänge besitzt, ist in diesem Fall die Beobachtung von Rydberg-Übergängen auch in Lösungsmitteln kleiner Elektronenbeweglichkeit möglich.

Wegen der vibronischen Aufspaltung des Gasphasenabsorptionsspektrums ist jedoch eine exakte quantitative Angabe der Verschiebung des Rydberg-

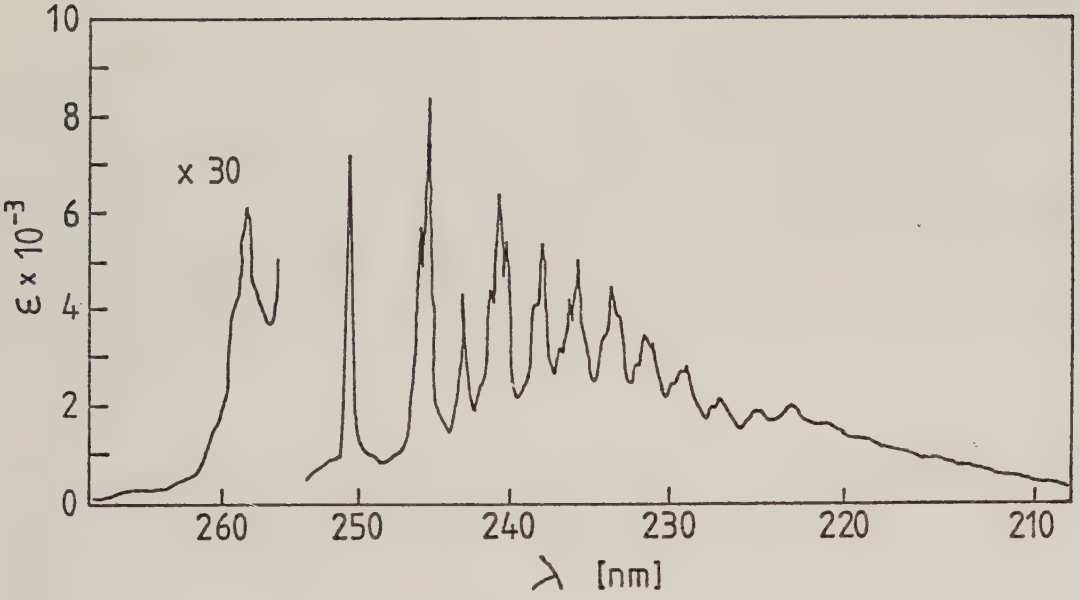


Abb. 6.18 - Absorptionsspektrum von DABCO in der Gasphase (nach Halpern et al., 1969)

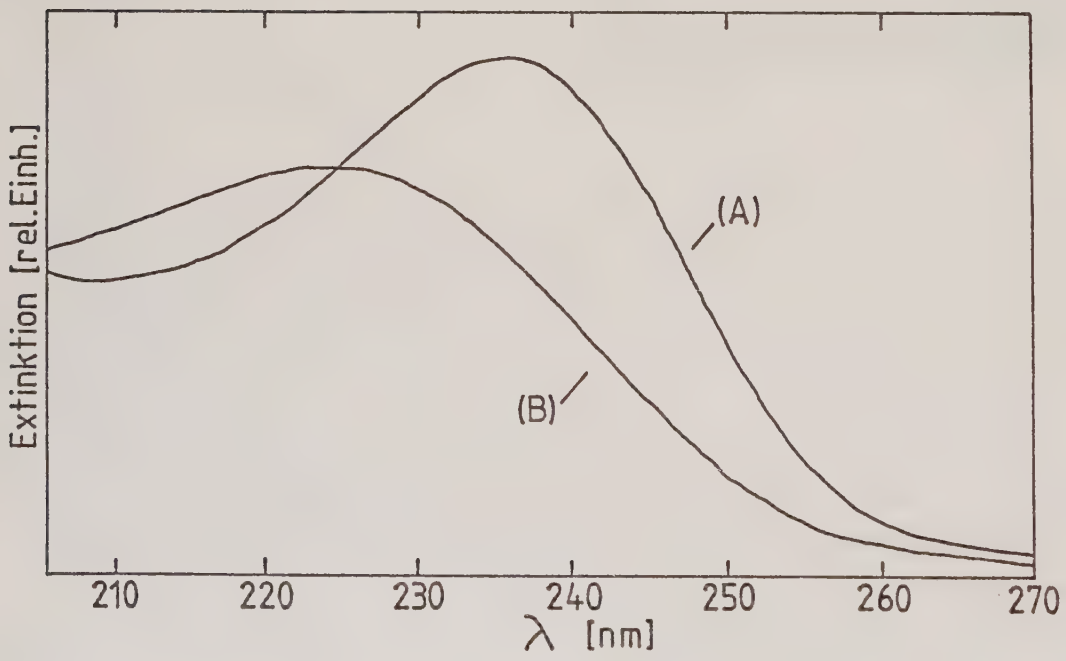


Abb. 6.19 - Absorptionsspektrum von DABCO in Tetramethylsilan (A) und iso-Pentan (B)

Übergangs zwischen der Gasphase und der kondensierten Phase nicht möglich. Aus dem Gasphasenabsorptionsspektrum läßt sich unter der Annahme der homogenen Verbreiterung der vibronisch aufgespaltenen Linien die energetische Lage des Absorptionsmaximums abschätzen. Es liegt bei E_{max}(Gas) ≈ 5,23 eV. Die Blauverschiebung des Übergangs nimmt dann Werte von 0,03 eV (TMSi) bis 0,28 eV (iso-Pentan) an.

Aus dem Vergleich des Gasphasenabsorptionsspektrums von Tetracen (Morris, 1965) und dem Absorptionsspektrum in n-Hexan folgerte Robin (1975, B.II, S.266) die mögliche Existenz zweier Rydberg-Übergänge des Tetracens bei 4,37 und 5,37 eV. Eigene Messungen des Absorptionsspektrums von Tetracen im n-Pentan, Neopatan und TMSi liefern keinen Hinweis auf Rydberg-Übergänge im Spektralbereich unterhalb 6,3 eV. Die in den drei Lösungsmitteln erhaltenen Spektren zeigen identische Struktur, die gut mit dem von Klevens und Platt (1949) publizierten Spektrum übereinstimmt.

Neben den hier vorliegenden Ergebnissen über die Existenz von Rydberg-Zuständen in unpolaren organischen Lösungsmitteln ist nur ein weiterer direkter experimenteller Nachweis bekannt. Scott und Albrecht (1981) berichteten über einen Rydberg-Übergang des Benzols in TMSi und n-Hexan. Dieser Rydberg-Zustand wird durch Zweiphotonenabsorption angeregt und besitzt eine Energie von 6,34 eV in der Gasphase. In TMSi ist er um 0,10 eV, in n-Hexan um 0,18 eV blauverschoben. Untersuchungen von Tsubomura und Mitarbeitern über die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Tetraaminoethylen (TMAE) lieferten einen indirekten Hinweis auf die Existenz eines Rydberg-Zustands niedriger Energie des TMAE in flüssigen Kohlenwasserstoffen (Nakato et al., 1972).

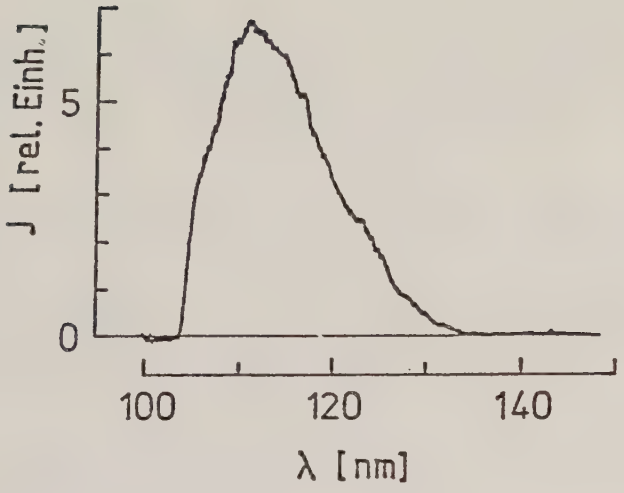


Abb. 6.20 - Photostrom J in flüssigem n-Tridecan als Funktion der Wellenlänge λ

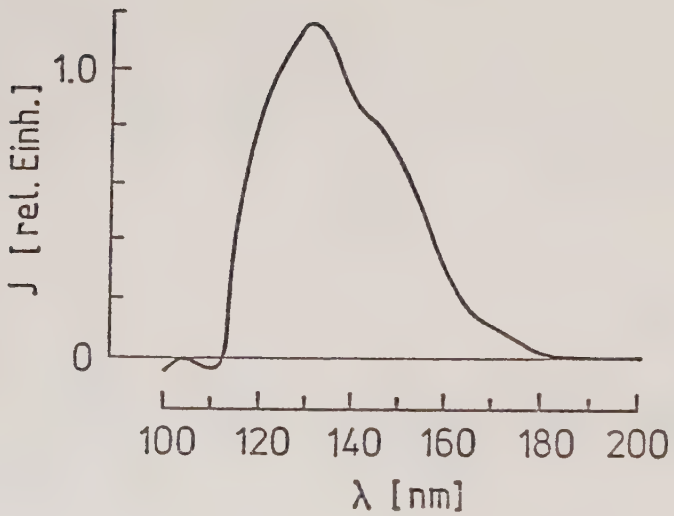


Abb. 6.21 - Photostrom J von flüssigem Hexamethyldisilan als Funktion der Wellenlänge λ

6.3 Photoleitung reiner Flüssigkeiten

6.3.1 Vorbemerkung

Zwei Beispiele für die intrinsische Photoleitung sind den Abb. 6.20 und 6.21 wiedergegeben. Diese Leitfähigkeitsspektren wurden für jede Flüssigkeit als Funktion der Feldstärke aufgenommen. Im folgenden sollen zunächst die Abhängigkeit des Photostroms von der Feldstärke bei konstanten Wellenlängen und dann die spektrale Abhängigkeit bei konstanter Feldstärke diskutiert werden.

6.3.2 Feldstärkeabhängigkeit

Die Messungen der Abhängigkeit des Photostroms von der angelegten elektrischen Feldstärke F bei einer bestimmten Photonenenergie E zeigten, daß der Photostrom in allen untersuchten Flüssigkeiten, mit Ausnahme von Tetramethylzinn (TMSn), unabhängig von der Polarität der Feldstärke war. Einige typische Beispiele für die Feldstärkeabhängigkeit des Photostromes sind in den Abbn. 6.22, 6.23 und 6.24 zusammengestellt. Ein wichtiges Merkmal aller Photostrom-Feldstärke-Kurven ist die Proportionalität zwischen Photostrom und Feldstärke bis zu Feldstärkewerten von einigen kV/cm. Abhängig von der untersuchten Flüssigkeit, tritt bei höheren Feldstärken ein sublinearer Anstieg auf. Die Extrapolation der Kurven gegen den Feldstärkewert Null liefert in allen untersuchten Flüssigkeiten einen Photostrom vernachlässigbarer Größe, d.h. $J(E,0) \sim \phi(E,0) = 0$.

Für einige der in dieser Arbeit untersuchten Flüssigkeiten sind Strom-Feldstärke-Abhängigkeiten auch von Casanovas et al. (1981) mitgeteilt worden (siehe Tab. 6). Diese Daten weisen gute Übereinstimmung mit den hier berichteten Ergebnissen auf.

Die Interpretation der Photostrom-Feldstärke-Kurven geht von der Beziehung aus

$$J(E,F) \sim \phi(E,F) = \phi_i(E)\, P(r,F) \qquad (6.4)$$

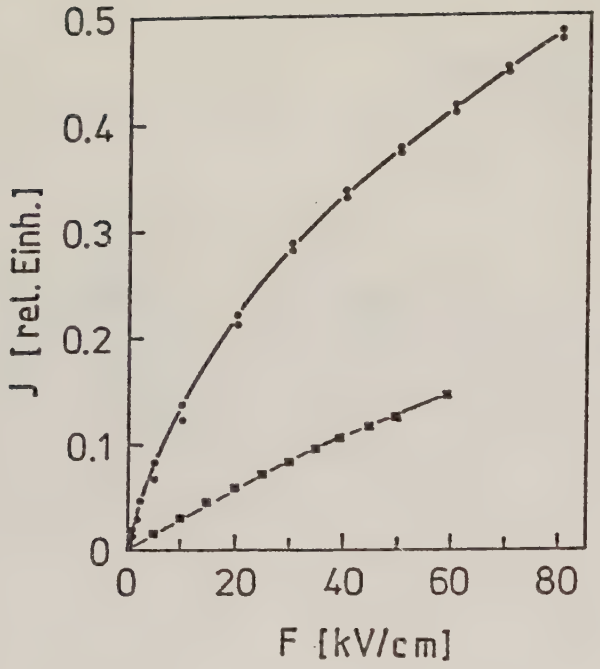


Abb. 6.22 - Photostrom J in reinem Neopentan (·) und in Neopentan + Perfluoro-n-hexan(c_L = 0,373 M) (■) als Funktion der elektrischen Feldstärke F

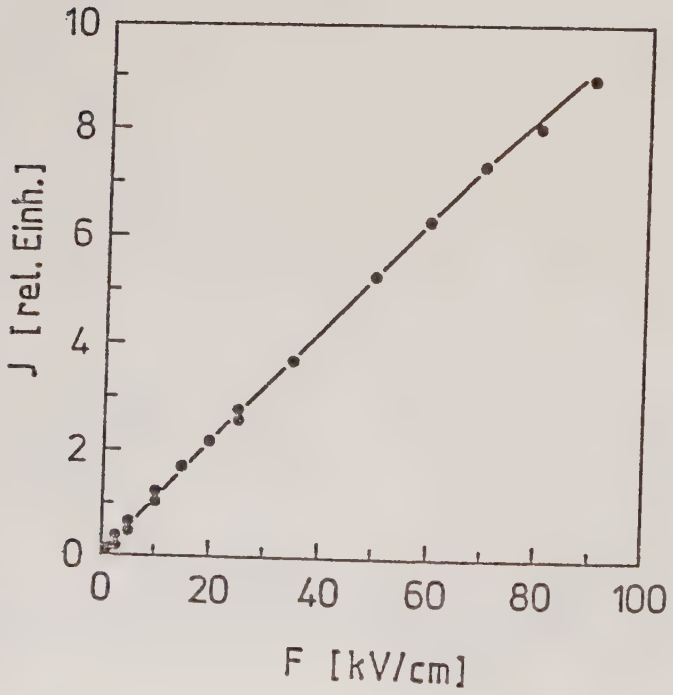


Abb. 6.12 - Photostrom J in iso-Pentan als Funktion der elektrischen Feldstärke F

Danach ist die Feldstärkeabhängigkeit des Photostroms bei konstanter Photonenenergie bedingt durch die Wahrscheinlichkeit P(E,F), daß ein Elektron-Ion-Paar nicht rekombiniert und der Bildladung entkommt (siehe Kap. 3.3). Das führt auf die Beschreibung von P(E,F) durch die Onsager-Theorie. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen bei der Photoleitung reiner unpolarer organischer Flüssigkeiten ist P(E,0) = 0. Wir versuchen eine Erklärung mit folgendem Modell:

Die Region der Ladungsträgererzeugung ist auf eine sehr dünne Schicht hinter der semitransparenten Frontelektrode der Meßzelle beschränkt. Die Wahrscheinlichkeit Q(x) für die Absorption eines Photons der Energie E im Abstand zwischen x und x + dx von der Frontelektrode ist nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$Q(x)dx = a^{-1} \exp(-x/a)\, dx \qquad (6.5)$$

a^{-1} ist der Absorptionskoeffizient der Flüssigkeit. Experimentelle Bestimmungen des Absorptionskoeffizienten im Vakuum UV sind nur an wenigen reinen organischen Flüssigkeiten durchgeführt worden, so daß zur Berechnung von a^{-1} auf Werte der Gasphase zurückgegriffen werden muß. Diese Näherung wird gerechtfertigt, da Messungen (Sowers et al., 1972) ergaben, daß die Absorptionswirkungsquerschnitte einiger reiner unpolarer organischer Flüssigkeiten nur geringe Abweichungen von den entsprechenden Absorptionsquerschnitten in der Gasphase aufweisen. Die aus den Werten für die Gasphase für die untersuchten Flüssigkeiten berechneten Werte für a liegen im Spektralbereich von 7 eV bis 11,5 eV, typischerweise zwischen etwa 20 nm bis 100 nm. Die Eindringtiefe des Lichtes ist also etwa 4 Größenordnungen kleiner als der Elektrodenabstand.

Ein Ladungsträger, der in der Nähe der Elektrode erzeugt wird, befindet sich unter dem Einfluß des äußeren Feldes und der Anziehung seiner Bildladung. Die eindimensionale Onsager-Theorie beschreibt die Wahrscheinlichkeit $P_1(x,F)$, wonach ein Ladungsträger im Abstand x von der Elektrode unter dem Einfluß seiner Bildladung und einem äußeren Feld F der Rekombination mit der Bildladung entkommt (Holroyd et al., 1972; Blossey, 1973).

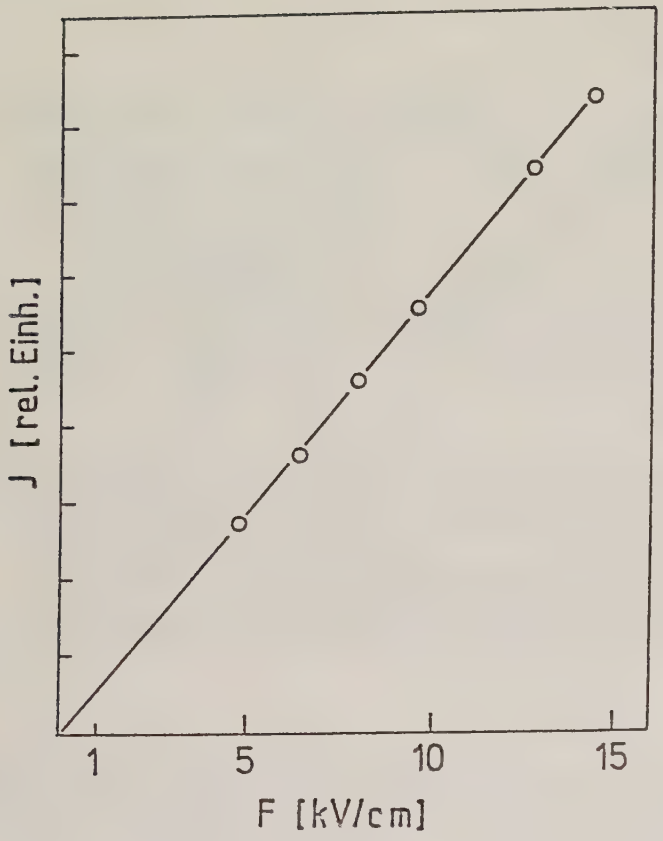


Abb. 6.24 - Photostrom J in Cyclopenten als Funktion der elektrischen Feldstärke F

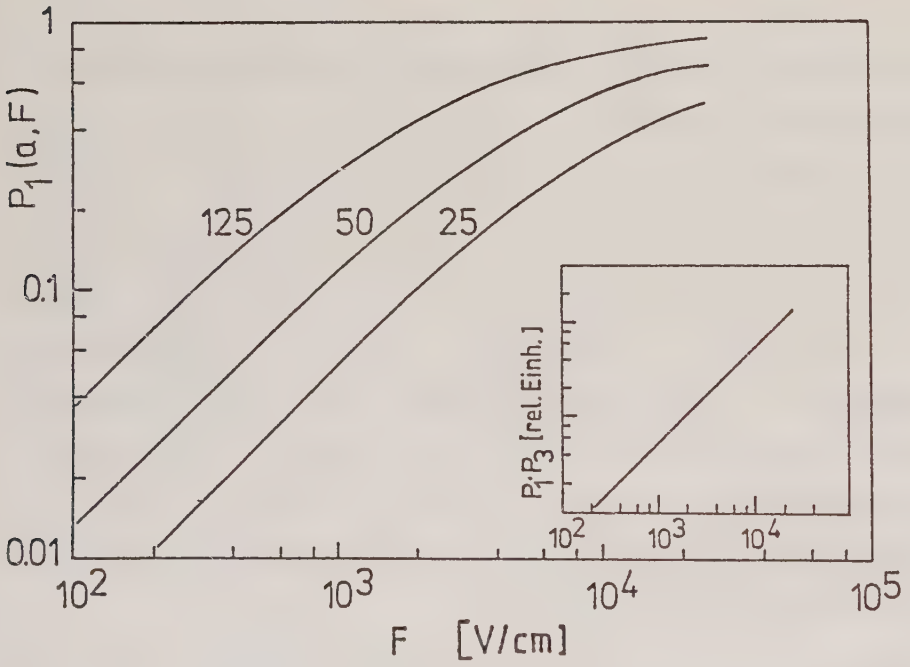


Abb. 6.25 - Eindimensionale Entkommwahrscheinlichkeit $P_1(a,F)$ als Funktion der Feldstärke F und der Eindringtiefe des Lichts a (125nm, 50nm, 25nm).
Einsatz: Produkt der eindimensionalen Entkommwahrscheinlichkeit $P_1(a,F)$ und der dreidimensionalen $P_3(r,F)$ (nach Gl.(6.10)) für a = 25 nm als Funktion der Feldstärke F

Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen muß also ein durch Photoionisation in der Nähe der Elektrode erzeugtes Elektron-Ion-Paar nicht nur der Paarrekombination entkommen, sondern auch der Rekombination mit seiner entsprechenden Bildladung, um zum Photostrom beizutragen. Eine exakte theoretische Behandlung dieses Problems liegt bisher nicht vor. Eine qualitative Behandlung wird durch die Annahme ermöglicht, daß sich beide Effekte unabhängig voneinander überlagern, d.h.

$$P = P_1 \cdot P_3 \tag{6.6}$$

P_1 stellt die eindimensionale und P_3 die dreidimensionale Entkommwahrscheinlichkeit dar. Die Entkommwahrscheinlichkeit P_1 für einen Ladungsträger im Abstand x von der Elektrode ist gegeben durch

$$P_1(x,F) = \frac{\int_0^x \exp(V(x) \,/\, kT)dx}{\int_0^\infty \exp(V(x) \,/\, kT)dx} \tag{6.7}$$

mit $V(x) = -Fx - e/16\pi\varepsilon_o\varepsilon_r x$ (Holroyd et al., 1972). Der Zähler in Gl.(6.7) läßt sich nur numerisch bestimmen, und $P_1(x,F)$ ist daher in einer analytischen Form nicht darstellbar. Allgemein gilt, daß $P_1(x,F)$ mit abnehmender Feldstärke F linear gegen Null geht, wenn $F << kT/ex$ (Haberkorn und Michel-Beyerle, 1973).

Für die Entkommwahrscheinlichkeit P_1, der von Photonen der Energie E bei einem Absorptionskoeffizienten a^{-1} erzeugten Ladungsträger (die die gleiche Polarität wie die Fensterelektrode haben) gilt dann

$$P_1(a,F) = \int_0^\infty Q(x)\, P_1(x,F)\, dx \tag{6.8}$$

Da in der Literatur keine Berechnungen von $P_1(a,F)$ für eine exponentielle Verteilung bekannt sind, wurden Berechnungen für den hier wichtigen Wertebereich von a (25 nm bis 125 nm) ausgeführt. Der Zähler von Gl.(6.7),

der durch die modifizierte Bessel-Funktion erster Ordnung $K_1(x)$ gegeben ist, wurde durch eine polynomische Näherung berechnet (Handbook of Mathematical Functions, 1964, S.379). Die numerischen Integrationen wurden mit der Simpson'schen Regel durchgeführt.

Abb. 6.25 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnung von $P_1(a,F)$ als Funktion der Feldstärke F mit a als Parameter in einer doppellogarithmischen Darstellung. Danach wächst P_1 bei kleinen Feldstärken linear mit der Feldstärke an. Je kleiner die Eindringtiefe des Lichtes a ist, um so größer ist der Feldstärkebereich, indem sich P_1 linear mit F verändert. Bei hohen Feldstärken und großen Eindringtiefen ist die Änderung von P_1 als Funktion der Feldstärke schwach, und die Abhängigkeit zeigt Sättigungsverhalten.

Zur Diskussion der Photostrom-Feldstärke-Abhängigkeit nach Gl.(6.4) muß außerdem die dreidimensionale Entkommwahrscheinlichkeit $P_3(r,F)$ hinzugezogen werden. Für nicht zu große Feldstärken ist P_3 (siehe 2.2) gegeben durch

$$P_3(r,F) = (1 + e\, r_o\, F/2kT)\, \exp(-r_o/r)$$

$$= (1 + S/J(0) \cdot F) \cdot P_3(r,O) \qquad (6.9)$$

$$\text{für } F < kT/e\, r_o, \quad r < r_o$$

In dem Bereich linearer Änderung von P_1 mit der Feldstärke gilt danach in guter Näherung für P

$$P = P_1 \cdot P_3 \approx P_1(a,F) \cdot \exp(-r_o/r) \qquad (6.10)$$

Dieser Ausdruck für P stellt eine gute qualitative Beschreibung der experimentell beobachteten Photostrom-Feldstärke-Abhängigkeit bei kleinen Feldstärken dar. Da die Eindringtiefen des Lichtes a der untersuchten Flüssigkeiten nicht kleiner als etwa 25 nm sind, ist nach diesem Modell für

Feldstärken oberhalb einiger kV cm^{-1} (siehe Abb. 6.25) eine merkliche Nichtlinearität von P_1 zu erwarten. Ein sublineares Verhalten wird in Flüssigkeiten hoher Elektronenbeweglichkeiten, wie z.B. Neopentan (Abb. 6.22) beobachtet, in Flüssigkeiten geringer Elektronenbeweglichkeit, z.B. iso-Pentan (Abb. 6.23), wird jedoch eine Linearität zwischen Photostrom und Feldstärke bis zu höheren Feldstärken ($\approx$ 20 kV/cm) hin registriert. Aus den Gasphasenabsorptionsspektren der isomeren Pentane (Sandorfy, 1970) folgt, daß die Differenz zwischen den Eindringtiefen bei diesen Flüssigkeiten gering ist. Daher läßt sich das voneinander abweichende Photostrom-Feldstärkeverhalten in den beiden Flüssigkeiten nicht mit der Eindringtiefe a korrelieren. Die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens ist in der wesentlich größeren mittleren Thermalisierungslänge b der Elektronen in Neopentan gegenüber iso-Pentan zu vermuten. Die größere Thermalisierungslänge in Flüssigkeiten hoher Elektronenbeweglichkeit, wie z.B. Neopentan, hat zur Folge, daß der Feldstärkebereich, in dem die dreidimensionale Entkommwahrscheinlichkeit P_3 linear von der Feldstärke abhängt (Gl. (6.9)), wesentlich kleiner ist als in Systemen geringer Elektronenbeweglichkeit (wie z.B. iso-Pentan). Dieser Effekt wurde sowohl bei der Photoionisation von TMPD in unpolaren flüssigen Kohlenwasserstoffen (Choi et al., 1982) wie bei der Ionisation durch γ-Strahlen von reinen unpolaren Flüssigkeiten (Hummel und Schmidt, 1974) beobachtet. In Abb. 6.25 ist das Produkt $P_1(a,F) \cdot P_3(r,F) = P_1(a,F) \cdot P_3(r,0)\ (1 + S/J(o) \cdot F)$ für $S/J(o) = 6 \cdot 10^{-5}$ cm/V und a = 25 nm in relativen Einheiten dargestellt. Es zeigt sich ein lineares Verhalten von $P_1 \cdot P_3$ bis $F \approx 10^{-4}$ V/cm, während P_1 nur bis etwa 10^3 V/cm linear ansteigt. Daher liegt es nahe, die beobachtete Proportionalität der Photostrom-Feldstärke-Kurven von Flüssigkeiten mit kleiner Elektronenbeweglichkeit auf die Überlagerung von P_1 und P_3 zurückzuführen. In Flüssigkeiten mit hoher Elektronenbeweglichkeit reicht die Zunahme von P_3 mit der Feldstärke nicht aus, die Nichtlinearität von P_1 zu kompensieren.

Ein weiteres experimentelles Resultat, das zeigt, daß die beobachtete Nichtlinearität der Strom-Feldstärke-Kurven in Flüssigkeiten hoher Elektronenbeweglichkeit auf die großen Thermalisierungslängen zurückzuführen ist, ist der Effekt auf die Photostrom-Feldstärke-Kurven beim Zusatz von elektronegativen Löschern zu einer Flüssigkeit hoher Elektronenbeweglichkeit. Abb. 6.22 zeigt die Photostrom-Feldstärke-Abhängigkeit von Neopentan, dem der Löscher PFnH in einer Konzentration c_L = 0,373 M zugesetzt ist. Die Abwei-

chung von der Linearität, die in reinem Neopentan bei etwa 2,5 kV cm^{-1} einsetzt, wird in dem System Neopentan/PFnH erst bei 15 kV cm^{-1} registriert. Da der Löscher PFnH nicht die Eindringtiefe des Lichtes beeinflußt, sondern die Thermalisierungslänge der Elektronen und damit P_3 reduziert (siehe 6.1.3), unterstützt dieser Effekt die Aussage, daß mit abnehmender Thermalisierungslänge b der Linearitätsbereich der Photostrom-Feldstärke-Kurven zunimmt.

Nach dem hier vorgeschlagenen Modell muß jedoch auch gelten, daß mit wachsender Eindringtiefe a der Linearitätsbereich im Photostrom-Feldstärke-Verhalten abnimmt (Abb. 6.25). Einen eindeutigen experimentellen Nachweis für diesen Effekt liefern die Photostrom-Feldstärke-Kurven des flüssigen Tetramethylethylens (2,3-Dimethyl-2-buten). Tetramethylethylen hat seine Photoleitungsschwelle bei E_g = 6,8 eV. Das Gasphasenabsorptionsspektrum ist nur bis 7,4 eV angegeben (Robin et al., 1966). Die wesentlichen Eigenschaften des Absorptionsspektrums von Tetramethylethylen lassen sich jedoch mindestens qualitativ aus den bekannten Spektren der chemisch verwandten Alkylolefine folgern (Robin, 1976, B.II, S.22ff.): Das Absorptionsspektrum besteht im Vakuum-UV aus zwei starken Banden. Die Bande im niederenergetischen Bereich, die auf die Absorption durch π-Elektronen zurückzuführen ist, erstreckt sich bis etwa 7,7 eV. Daran schließt sich eine Bande an, die durch die Anregung von σ-Elektronen hervorgerufen wird. Beide Absorptionsbanden überlappen nur schwach, und daher weist das Spektrum bei 7,7 eV einen Bereich sehr schwacher Absorption auf. In Abb. 6.26 sind die Photostrom-Feldstärke-Kurven der Photoleitung von Tetramethylethylen für E = 7,75 eV (große Eindringtiefe a) und E= 9,54 eV (kleine Eindringtiefe a) dargestellt. Die Kurven zeigen qualitativ das erwartete Verhalten: Bei der größten Eindringtiefe (E = 7,75 eV) setzt die Abweichung von der Linearität im Photostrom-Feldstärke-Verhalten bei einem wesentlich kleineren Feldstärkewert, F = 0,4 kV/cm, ein als bei der kleinen Eindringtiefe, wo eine Abweichung für $F \geq 1{,}6$ kV/cm beobachtet wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das hier vorgeschlagene Modell zur Beschreibung der Photostrom-Feldstärke-Kurven folgende experimentelle Ergebnisse, zumindest qualitativ, beschreibt:

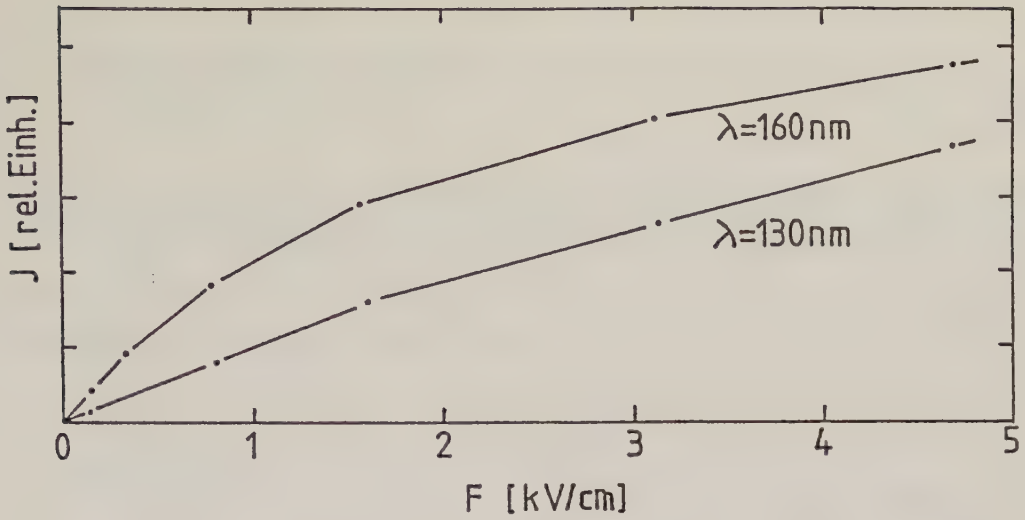


Abb. 6.26 - Photostrom J in Tetramethylethylen als Funktion der elektrischen Feldstärke F für die Photonenenergien E = 7,75 eV und E = 9,54 eV

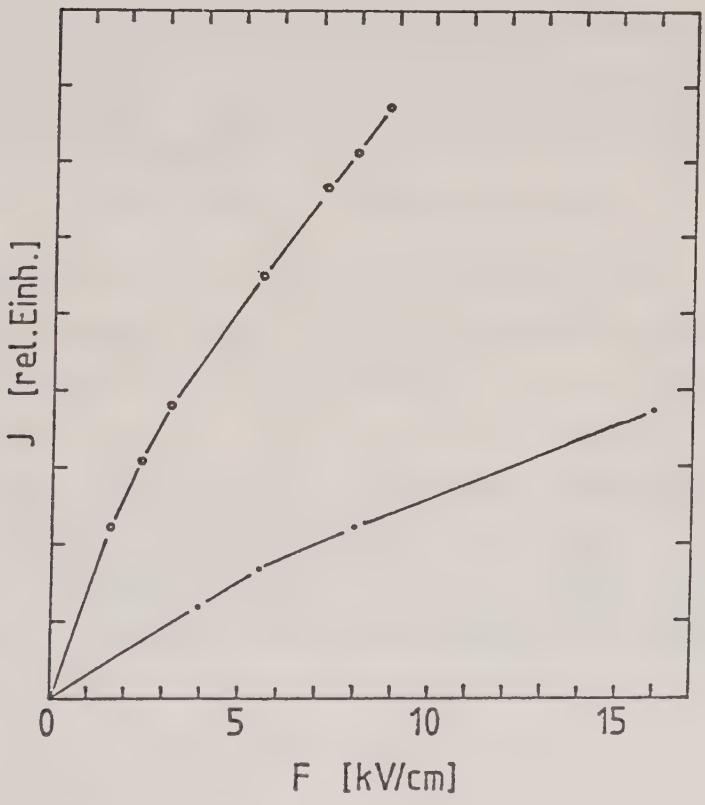


Abb. 6.27 - Photostrom J in Tetramethylzinn (E = 10,33 eV) für positive (·) und negative (o) Polarität der Fensterelektrode

a) Für kleine Feldstärken geht der Photostrom mit abnehmender Feldstärke linear gegen Null.

b) Mit zunehmender Eindringtiefe des Lichtes a nimmt der Feldstärkebereich ab, in dem Photostrom und Feldstärke einander proportional sind.

c) In Flüssigkeiten mit großer Elektronenbeweglichkeit ist der Feldstärkebereich, in dem Photostrom und Feldstärke einander proportional sind, kleiner als in Flüssigkeiten niedriger Elektronenbeweglichkeit.

Als einzige der untersuchten Flüssigkeiten zeigt Tetramethylzinn (TMSn) einen deutlichen Effekt der Polarität der angelegten Feldstärke auf die Größe des Photostroms (Abb. 6.27). Ist die Fensterelektrode der Meßzelle auf negativem Potential, d.h. Elektronen fließen zur Gegenelektrode, so wird ein größerer Photostrom beobachtet. Der Grund für diese Abweichung muß in einer kleinen Eindringtiefe a zu suchen sein, die vergleichbar mit der Thermalisierungslänge ist. d.h. $a \approx b$. Dadurch wird die Isotropie der Verteilung der Themalisierungslänge gestört, da Elektronen, die zur Fensterelektrode hin erzeugt werden, eine andere Entkommwahrscheinlichkeit P_1 besitzen als Elektronen, die in Richtung der Gegenelektrode erzeugt wurden. Prinzipiell ist dieser Effekt auch bei den anderen Flüssigkeiten vorhanden,nur ist er dort wegen $a > b$ vernachlässigbar.

Die oben gegebene Erklärung wird durch die Ergebnisse unterstützt, die für das System TMSn/CCl_4 (c_L = 0,343 M) erhalten wurden. Durch die Zugabe des CCl_4 ist eine Reduzierung der Thermalisierungslänge und deshalb auch des Polaritätseffekts zu erwarten. So ist bei der Feldstärke von 10 kV cm^{-1} der negative Photostrom in reinem TMSn etwa um einen Faktor drei größer, bei TMSn/CCl_4 (c_L = 0,343 M) aber nur um einen Faktor zwei. Mit abnehmender Thermalisierungslänge b wird also der Polaritätseffekt, wie es die modellhafte Beschreibung verlangt, kleiner.

6.3.3. Spektrale Abhängigkeit

Die Photoleitungsspektren der untersuchten Flüssigkeiten weisen eine Art von Schwelle auf, oberhalb derer der Photostrom relativ stark mit der Photonenenergie anwächst (Abb. 6.28). Obwohl keine theoretische Beschreibung der Energieabhängigkeit der Quantenausbeute in der Nähe der Photoleitungsschwelle existiert, die für die hier vorliegenden experimentellen Bedingungen und untersuchten Systeme verwendet werden kann, ist es vom experimentellen Standpunkt aus sinnvoll, eine Photoleitungsschwelle anzugeben. Ähnliche Bedingungen werden bei der Photoleitung von Polymeren vorgefunden (Kitani et al., 1982). Schwellenwertgesetze, die z.B. bei der Beschreibung der Photoleitung von Halbleitern angewendet werden, beruhen auf der Korrelation zwischen der Quantenausbeute der Photoleitung mit dem Absorptionskoeffizienten bei der Energie E (siehe z.B. Mott und Davis, 1979). Um ein derartiges Schwellenenergieverhalten im Experiment zu beobachten, ist es daher notwendig, daß die untersuchte Probe nur einen Teil des einfallenden Lichtes absorbiert, d.h, $d/a << 1$ und ϕ_i = const. Diese Bedingung war bei den in dieser Arbeit ausgeführten Messungen nicht erfüllt.

Für die Quantenausbeute gilt nach Gl. (6.6)

$$\phi(E,F) \approx \phi_i(E) \quad P_1(a,F)\, P_3(r,F) \tag{6.11}$$

Gl. (6.11) zeigt, daß alle drei Faktoren, die die Quantenausbeute der Photoleitung bestimmen, von der Photonenenergie E abhängen. ϕ_i hängt direkt von E ab, P_1 und P_3 hängen von E ab, da a und r Funktionen von E sind. Bei der Photoionisation einiger aromatischer Moleküle in unpolaren organischen Flüssigkeiten läßt sich die Quantenausbeute in der Nähe der Schwelle durch $\phi(E,0) \sim (E - E_g)^2$ darstellen. E_g wird mit der Photoionisationsschwellenenergie identifiziert (siehe 6.1.2). Zur Bestimmung einer experimentellen Photoleitungsschwelle, die für die untersuchten Flüssigkeiten in Tab . 6 angegeben ist, wird die experimentell bestimmte Quantenausbeute $\phi(E,F)$ in der Nähe der Schwelle durch eine polynomische Näherung von $\phi(E,F)$ als Funktion von E dargestellt

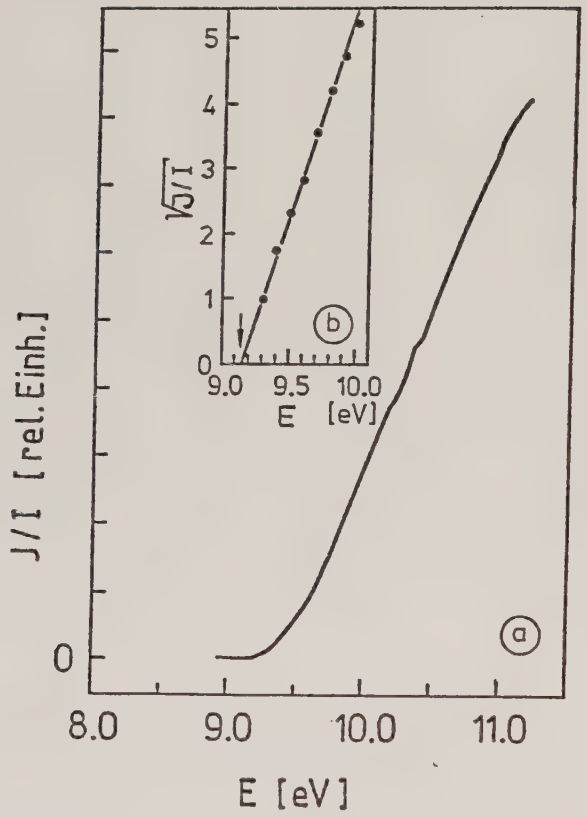


Abb. 6.28 - (a) korrigierter Photostrom J/I in flüssigem iso-Pentan als Funktion der Photonenenergie E. (b) Wurzel aus korrigiertem Photostrom J/I in der Nähe der Photoleitungsschwelle als Funktion der Photonenenergie E

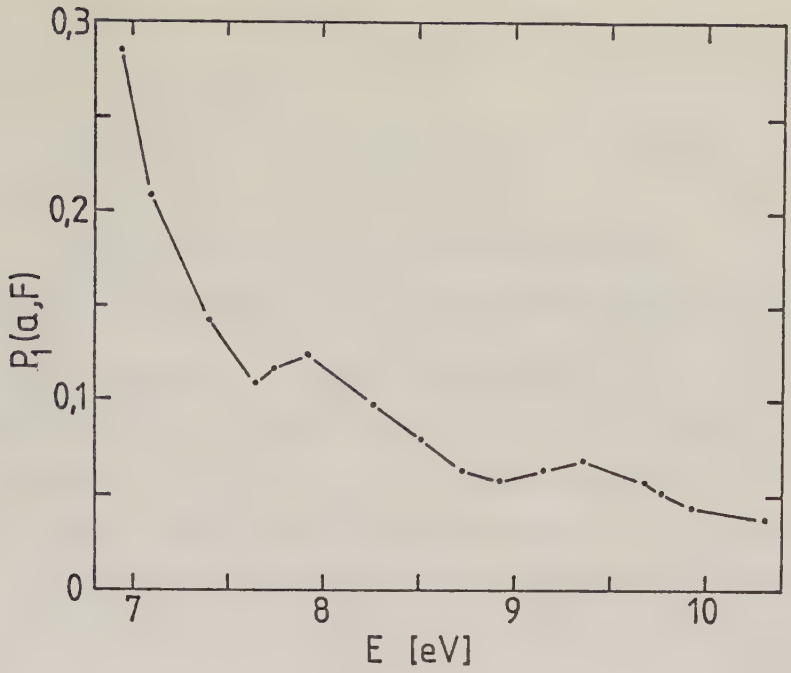


Abb. 6.29 - Eindimensionale Entkommwahrscheinlichkeit $P_1(a,F)$ (nach Gl. (6.8)) in flüssigem Hexamethyldisilan bei $F \triangleq 1$ kV/cm als Funktion der Photonenenergie E

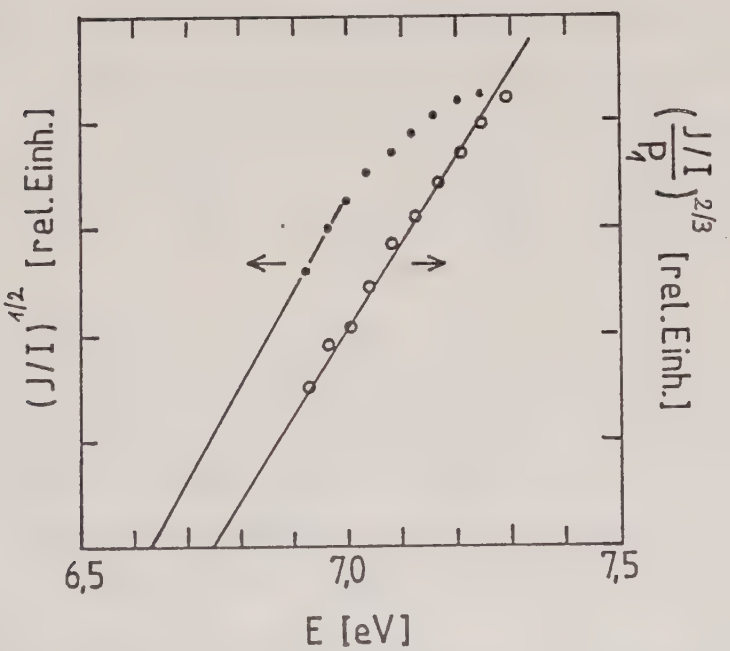


Abb. 6.30 - Wurzel des korrigierten Photostroms $(J/I)^{1/2}$ (·) und $(J/(I \cdot P_1))^{2/3}$ (o) als Funktion der Photonenenergie E in Hexamethyldisilan

$$\phi(E,F) \sim (E - E_g)^n \qquad (6.12)$$

Mit Ausnahme von Hexamethyldisilan (n = 1) beträgt n = 2 oder n = 3/2.

Für das abweichende Schwellenverhalten von Hexamethyldisilan lassen sich folgende Gründe vermuten: Eine Betrachtung der Gasphasenabsorptionsspektren der untersuchten Substanzen zeigt, daß im Gegensatz zu den übrigen Flüssigkeiten im Fall von Hexamethyldisilian der Absorptionskoeffizient im Bereich der Photoleitungsschwelle mit der Photonenenergie stark ansteigt und daher $P_1(a,F)$ im Bereich der Schwelle abfällt. In Abb. 6.29 ist mit dem Absorptionsspektrum von Hexamethyldisilan (Harada et al., 1968) nach Gl. (6.8) die eindimensionale Entkommwahrscheinlichkeit $P_1(a,F)$ als Funktion der Photonenenergie dargestellt. Wird die Quantenausbeute ϕ auf diesen Effekt korrigiert, erhält man $\phi(E,F) / P_1(E,F) \sim (E - E_g)^{3/2}$ und die Extrapolation gegen E = 0 ergibt E_g = 6,75 eV (siehe Abb. 6.30).

Casanovas et al. (1982) führten ebenfalls Bestimmungen der Photoleitungsschwellen einiger unpolarer organischer Flüssigkeiten durch. Sie fanden n = 3/2 oder n = 5/2. Ihre Ergebnisse sind in Tab. 6 enthalten.

Mit Hilfe des Gasphasenionisationspotentials IP läßt sich die Erniedrigung des Ionisationspotentials IP - E_g beim Übergang von der Gasphase zur flüssigen Phase bestimmen. Die Werte für IP - E_g, wie die Gasphasenionisationspotentiale IP sind in Tab. 6 aufgeführt. Die Gasphasenionisationspotentiale, die durch eigene Messungen ermittelt wurden, stimmen relativ gut mit den Literaturdaten überein.

Aus IP-, E_g-, E_v- und V_o-Werten läßt sich die Polarisationsenergie P_+ des positiven Ions in der entsprechenden Flüssigkeit nach Gl. (2.3) berechnen. Experimentelle oder theoretische Werte für E_v unpolarer organischer Flüssigkeiten sind nicht bekannt. Die Photoelektronenspektren einiger Alkane in der gasförmigen und in der festen Phase wurden von Pireaux und Caudano (1977) berichtet. Die wesentlichen Merkmale der Spektren in den beiden Phasen sind bis auf eine schwache Verbreiterung der Linien in der festen Phase identisch. Das höchste besetzte Band in n-Nonan zum Beispiel ist um ungefähr 0,3 eV verbreitert. Unter der Annahme, daß die Verbreiterung symmetrisch ist, folgt E_v = -0,15 eV. In der flüssigen Phase kann ein ähnlicher Wert für E_v angenommen werden. Die Werte von P_+ liegen in

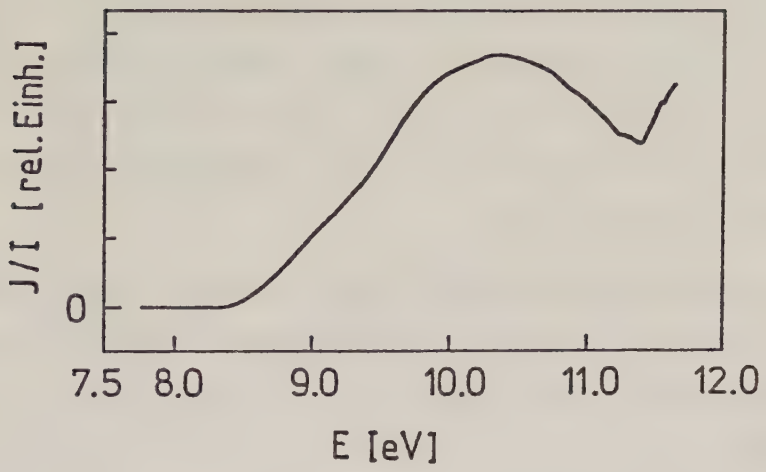


Abb. 6.31 - Korrigierter Photostrom J/I in flüssigem Trimethylsilan als Funktion der Photonenenergie E

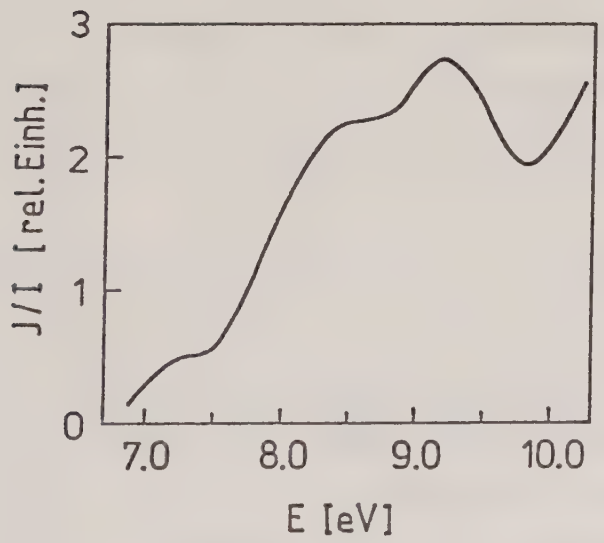


Abb. 6.32 - Korrigierter Photostrom J/I in flüssigem Hexamethyldisilan als Funktion der Photonenenergie E

der Größenordnung von 1,0 bis 1,5 eV. Zur Methode der Bestimmung der experimentellen Photoleitungsschwelle nach Gl. (6.12) ist anzumerken, daß diesem Verfahren eine gewisse Willkürlichkeit anhaftet, die in der Wahl des Photonenenergiebereichs begründet ist, in dem die Gültigkeit von Gl. (6.12) angenommen wird. Das könnte die Ursache dafür sein, daß die von Casanovas und Mitarbeitern bestimmten Werte für E_g im allgemeinen um einige Zehntel eV kleiner sind als unsere Werte.

Die Photoleitungsspektren einer Reihe von unpolaren organischen Flüssigkeiten zeigen die Abbn. 6.31 bis 6.37. Die Photoleitungsspektren stellen die relative Quantenausbeute als Funktion der Photonenenergien dar. Jedem Wertepaar von E und F ist nach Gl. (6.11) ein Wert für die absolute Quantenausbeute ϕ zuzuordnen. Mit den in Tab. 6 angegebenen Werten für die Quantenausbeute bei E = 10,33 eV und F = 2,5 kV cm^{-1} lassen sich aus den Photoleitungsspektren und Photostrom-Feldstärke-Kurven die ϕ-Werte für alle Wertepaare, E, F berechnen. Die in Tab. 6 ebenfalls aufgeführten Werte für die Quantenausbeute, die von Casanovas et al. (1981) ermittelt wurden, stimmen relativ gut mit denen in dieser Arbeit erhaltenen Werte überein.

Qualitativ zeigen die ϕ-Werte eine Korrelation mit der Elektronenbeweglichkeit der betreffenden Flüssigkeit: Die Quantenausbeute wird größer, je höher die Elektronenbeweglichkeit ist. Dieses Verhalten, das durch das Anwachsen der Themalisierungslänge mit der Elektronenbeweglichkeit bewirkt wird, wurde schon beim Studium der γ-Strahlen-induzierten Leitfähigkeit dieser Flüssigkeiten beobachtet (siehe z.B. Dodelet und Freeman, 1977).

Eine genaue Analyse der Photonenenergieabhängigkeit der Quantenausbeute ϕ setzt die Möglichkeit voraus, die beiden Faktoren $\phi_i(E)$ und P(E,F) zu bestimmen. Dies ist wegen der nicht vorhandenen theoretischen Beschreibung der Entkommwahrscheinlichkeit P nicht möglich. Werte für $\phi_i(E)$lassen sich jedoch abschätzen. Eine solche Abschätzung soll für n-Pentan durchgeführt werden. Für P wird wieder gesetzt: $P \approx P_1 \cdot P_3$. P_1 wird aus dem Gasphasenabsorptionsspektrum von n-Pentan (Sandorfy, 1970) nach Gl.(6.8) berechnet. Für E = 10,33 eV und F = 2,5 kV/cm folgt $P_1 = 0,1$. P_3 wird abgeschätzt aus der Quantenausbeute ϕ von TMPD in n-Pentan, die gegeben ist durch $\phi = \phi_i \cdot P_3$. Für eine Energie E_1 von etwa 1,2 eV oberhalb der Photoleitungsschwelle ist $\phi_i \approx 0,6$ (Choi et al., 1983) und $\phi(E_1,0) = 0,15$ (Abb. 6.5); daraus folgt $P_3(E_1 0) \approx 0,025$. Mit diesem Wert läßt sich nun

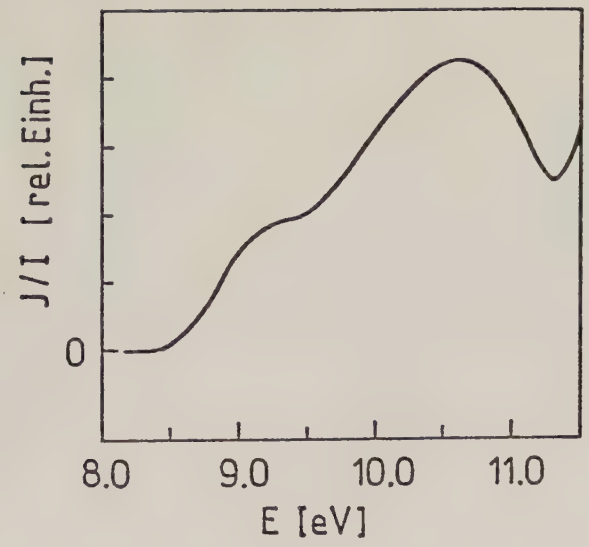


Abb. 6.33 - Korrigierter Photostrom J/I in flüssigem n-Penten (1) als Funktion der Photonenenergie E

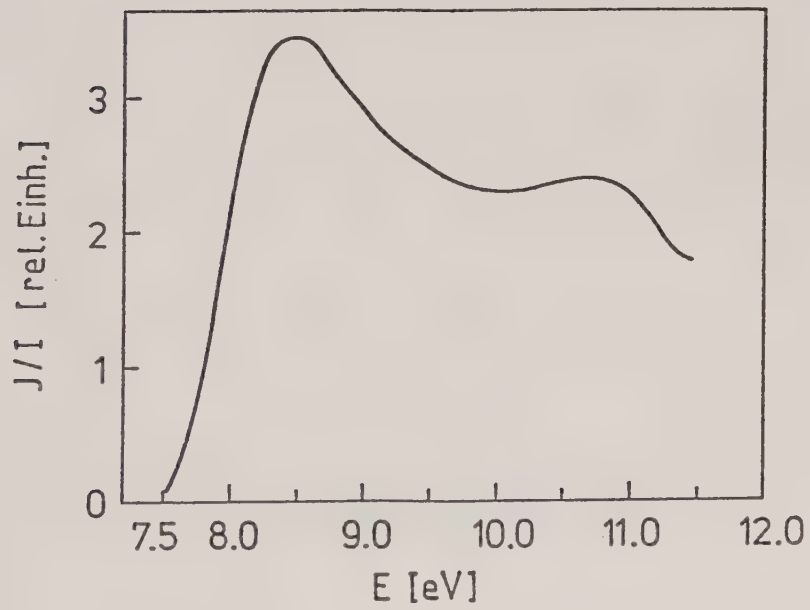


Abb. 6.34 - Korrigierter Photostrom J/I in flüssigem Cyclopenten als Funktion der Photonenenergie E

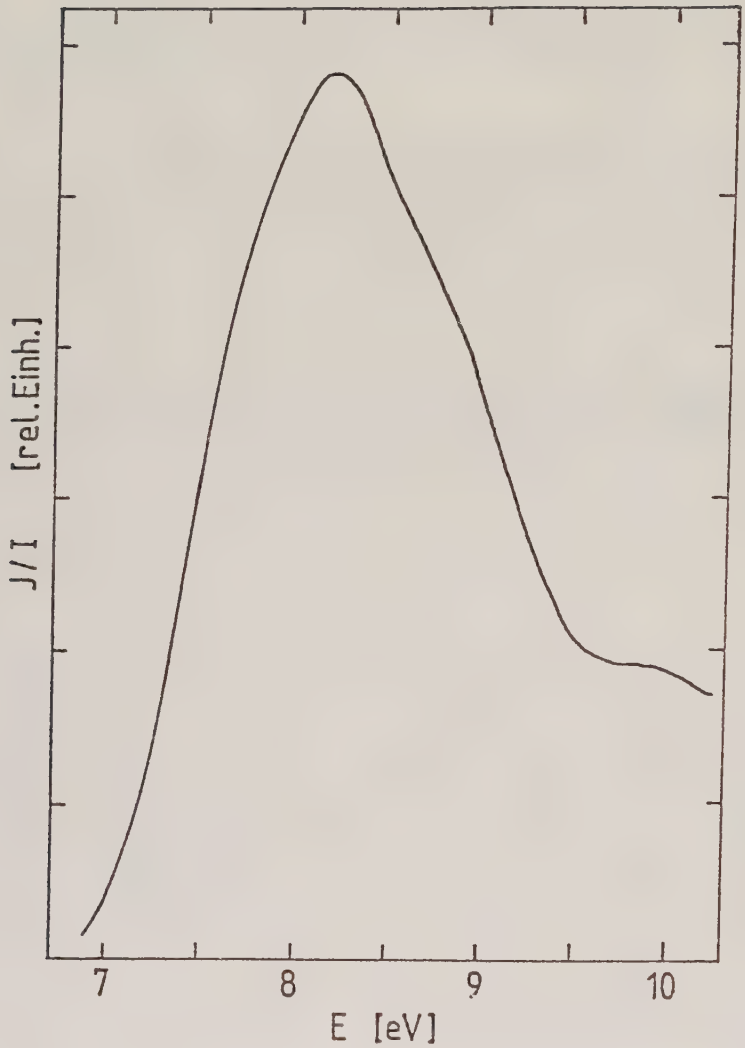


Abb. 6.35 - Korrigierter Photostrom J/I in flüssigem Tetramethylethylen als Funktion der Photonenenergie E

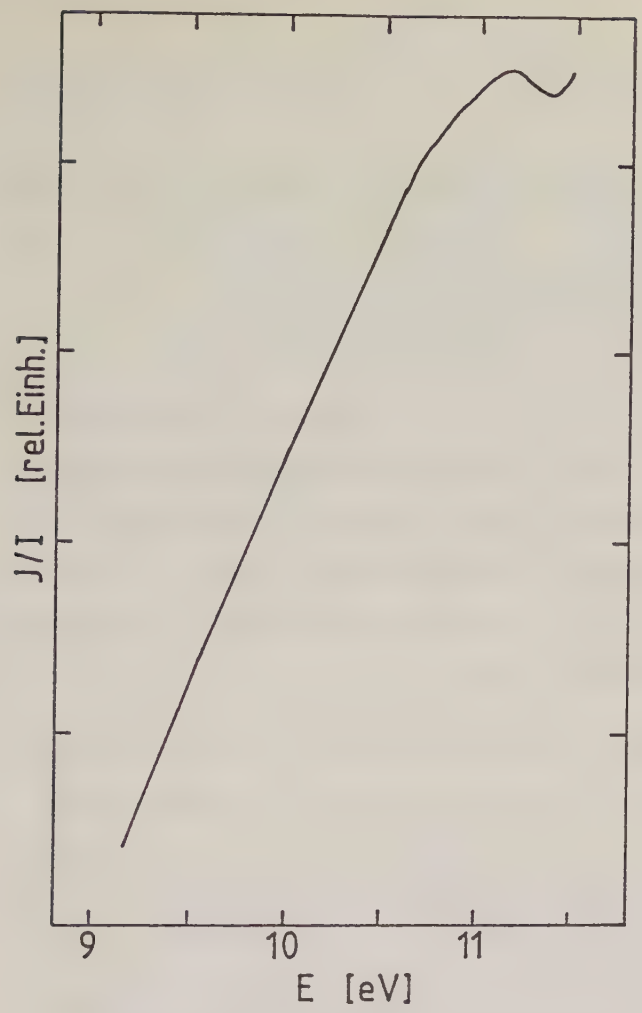


Abb. 6.36 -
Korrigierter Photostrom J/I in flüssigem Neopentan als Funktion der Photonenenergie E

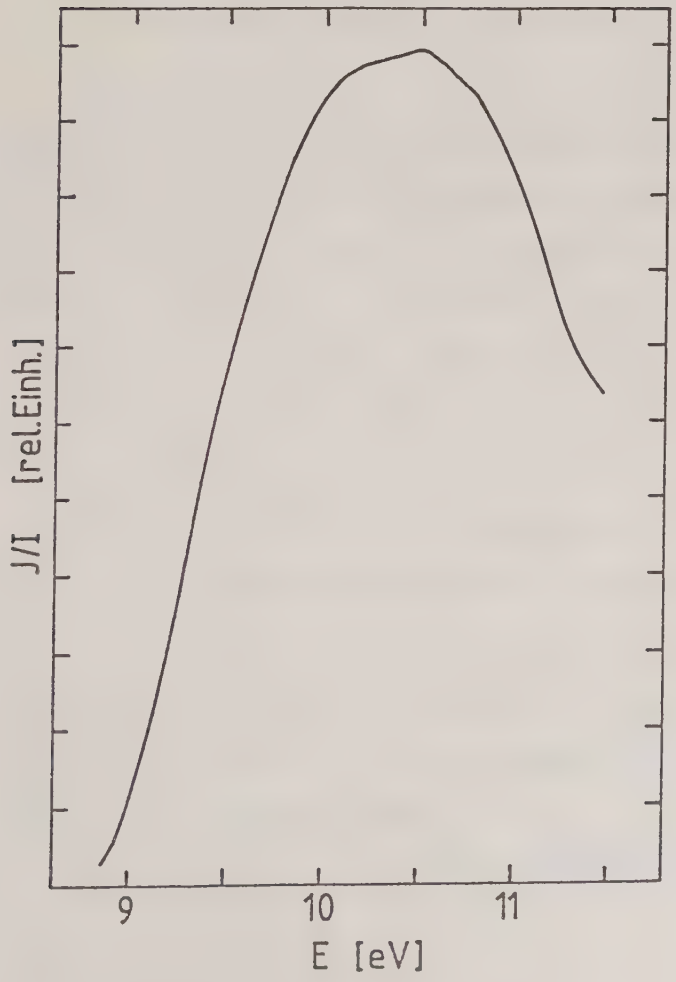


Abb. 6.37 -
Korrigierter Photostrom J/I in flüssigem Neohexan als Funktion der Photonenenergie E

die absolute Quantenausbeute ϕ_i in reinem n-Pentan abschätzen. Gemessen wurde für $\phi(E,F) = 1,2 \cdot 10^{-3}$ bei E = 10,33 und F = 2,5 kV cm^{-1}. Nach $\phi_i(E) = \phi/(P_1 \cdot P_3)$ liefert die Abschätzung $\phi_i(E = 10,33\ eV) \approx 0,4$. Die einzigen ϕ_i-Werte für unpolare flüssige Kohlenstoffe in der Literatur stammen von Schwarz et al. (1981), die $\phi_i \approx 0,26$ und $0,5 \pm 0,1$ bei 10,0 bzw. 11,6 eV in flüssigem Cyclopentan abschätzten. Der oben abgeschätzte Wert für ϕ_i in n-Pentan ist von gleicher Größe wie die Photoionisationsquantenausbeute von n-Pentan in der Gasphase (Abb. 6.38) bei der Energie von 1,2 eV oberhalb der Photoionisationsschwelle IP (Schoen, 1962). Daraus folgt, daß die primäre Quantenausbeute für die Photoionisation durch die Kondensation nicht wesentlich beeinflußt wird.

Während die gesättigten flüssigen Kohlenwasserstoffe wenig Struktur im Photoleitungsspektrum aufweisen, zeigen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und auch die Silane strukturierte Spektren. Kohlenwasserstoffe, die π-Elektronen enthalten, besitzen eine kleinere Photoleitungsschwelle E_g als die entsprechenden gesättigten Verbindungen. Ihre Photoleitungsspektren können daher über einen weiteren Energiebereich studiert werden. Abhängig von der Photonenenergie tragen Anregungen von π-Elektronen und von σ-Elektronen zur Photoionisation bei.

Das Photoleitungsspektrum von flüssigem Cyclopenten (Abb. 6.34) zeigt relative Maxima bei 8,5 und 10,7 und ein Minimum bei etwa 10,1 eV. Die Struktur spiegelt die Anregung von Elektronen aus dem zweiten Valenzband der Flüssigkeit bei höheren Photonenenergien wider. Das zweite Ionisationspotential $IP^{(2)}$ von Cyclopenten in der Gasphase wurde zu $IP^{(2)} = 10,9$ eV abgeschätzt (Bischof und Heilbronner, 1970). Unter der Annahme, daß die zweite Photoleitungsschwelle der Flüssigkeit $E_g^{(2)}$ um den gleichen Betrag abgesenkt wird wie die erste $E_g^{(1)}$, ist die zweite Schwelle in flüssigem Cyclopenten bei $E_g^{(2)} = 9,55$ eV zu erwarten. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Struktur des Photoleitungsspektrums.

Das Photoleitungsspektrum von flüssigem n-Penten-1 (Abb. 6.33) zeigt eine zweite Schwelle bei etwa 9,5 eV. Mit dem zweiten Ionisationspotential in der Gasphase $IP^{(2)} = 10,82$ eV (Ashmore und Burgess, 1977) und $E_g^{(2)} = IP^{(2)} - IP^{(1)} - E_g^{(1)}$ folgt $E_g^{(2)} = 9,6$ eV. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert für $E_g^{(2)}$.

belle 6: Photoleitungsschwelle E_g und Quantenausbeute ϕ in reinen Flüssigkeiten

üssigkeit	E_g (eV)*		ϕ(E=10,33eV, F=2,5kV/cm)*		IP (eV)*/**	$IP-E_g$(eV)	V_o(eV)***
tramethyl-an	8.1 ± 0,05	8,05 ± 0,05	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	9,79 (a)	1,69	-0,57
tramethyl-rmanium	7.6 ± 0,05		$4,5 \cdot 10^{-2}$		9,33 (a)	1,73	-0,635
tramethylzinn	6,9 ± 0,1				8,33 (a)		-0,70
opentan	8,85 ± 0,05	8,55 ± 0,05	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$	10,21 (a)	1,36	-0,40
-Pentan	9,15 ± 0,05		$3 \cdot 10^{-3}$		10,3 (b)	1,15	
Pentan	9,15 ± 0,05	8,86 ± 0,05	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	10,35 (b)	1,20	+0,04
ohexan	8,73 ± 0,05	8,49 ± 0,05	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	10,06 (b)	1,33	-0,26
Methyl-ntan	8,85 ± 0,1		$1,9 \cdot 10^{-3}$		9,9 ± 0,1 10,08 (b)	1,25	± 0,0
clohexan	8,75 ± 0,1	8,43 ± 0,05	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	9,88±0,02(b)	1,13	+0,01
Tridecan	9,25 ± 0,05		$4 \cdot 10^{-4}$		10,05 (c)	0,80	+0,21(n-C_j
Penten(1)	8,33 ± 0,05		$7,6 \cdot 10^{-4}$		9,5 ± 0,1 9,5 (b)	1,17	
clopenten	7,4 ± 0,05		$2,2 : 10^{-3}$		8,75 ± 0,1 9,01 (b)	1,35	
tramethyl-hylen	6,80 ± 0,05		$9 \cdot 10^{-3}$		8,2 ± 0,1 8,30 (d)	1,4	-0,25
xamethyl-silan	6,75 ± 0,1		$6,3 \cdot 10^{-3}$		7,85 ± 0,1 ≈8,2 (e)	1,1	
i ethyl-an	8,25 ± 0,1		$2,4 \cdot 10^{-3}$		9,1 ± 0,1	0,85	

Daten in der rechten Spalte für E_g und ϕ, Casanovas et al. (1981); für IP nach

a) A.E.Jonas, G.K.Schweizter, F.A.Grimm and T.A.Carlson, J.Electron.Spectroscopy 1, 29 (1976);
b) K.Watanabe, T.Nakayama and J.Mottl, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 2, 369 (1962);
c) Natl. Stand. Ref. Data Ser. NBS 26 (1969);
d) R.Bratsford, P.V.Harris, and W.C.Price, Proc.Roy.Soc. A258, 459 (1960)
e) H.Bock and W.Ensslin, Angew.Chem., internat. Ed., 10, 404 (1971)

Eigene Werte für IP wurden aus Photoleitfähigkeitsmessungen in der Dampfphase erhalten

* V_o-Werte nach Ref. (f), Tab. 2

Das zweite Gasphasenionisationspotential von Tetramethylethylen ist $IP^{(2)}$ = 10,83 (Frost und Sandhu, 1971). Der damit abgeschätzte Wert für eine zweite Schwelle in der flüssigen Phase bei $E_g^{(2)} \approx 9,4$ eV stimmt ebenfalls gut mit der im Spektrum auftretenden zweiten Schwelle (Abb. 6.35) überein.

Die im Photoleitungsspektrum von Hexamethyldisilan (Abb. 6.32) auftretende Struktur kann nicht durch die Beteiligung tiefer liegender Valenzbänder der Flüssigkeit an der Ionisation erklärt werden. Aus dem zweiten Gasphasenionisationspotential von Hexamethyldisilan $IP^{(2)} \approx 9,3$ eV (Bock und Ennslin, 1971) ergäbe sich eine zweite Ionisationsschwelle der Flüssigkeit bei 8,2 eV. Ein zweiter Anstieg wird jedoch schon bei 7,2 eV beobachtet. Das Photoleitungsspektrum von Hexamethyldisilan zeigt zwei Schultern, aus denen die Position der Maxima nach der unter 6.1.2 beschriebenen Methode zu 7,2 eV und 8,3 eV ermittelt wurden, und ein Maximum bei 9,4 eV. Eine andere Möglichkeit der Interpretation der in Hexamethyldisilan auftretenden Struktur ergibt sich, wenn man wie bei der Photoionisation von aromatischen Molekülen in unpolaren Flüssigkeiten die Beteiligung von Rydberg-Zuständen bem Ionisationsprozeß annimmt. Im Gasphasenabsorptionsspektrum von Hexamethyldisilan treten Maxima bei 7,64 und 8,93 eV auf. Ob es sich dabei um Rydberg- oder Valenzübergänge handelt, ist bisher nicht untersucht worden (Robin 1974, B. I, S.303). Da flüssiges Hexamethyldisilan eine große Elektronenbeweglichkeit (Takeda et al., 1971) besitzt, scheint die Beteiligung von Rydberg-Übergängen möglich.

Kompliziert wird die Interpretation der Photoleitungsspektren durch die Energieabhängigkeit der Eindringtiefe des Lichtes in die Flüssigkeit, die eine Energieabhängigkeit der Photoleitung bewirken kann, die nicht die hier interessierende Energieabhängigkeit von ϕ_i und der Thermalisierungslänge b widerspiegelt. Da keine Theorie existiert, die den Einfluß der Eindringtiefe auf die Quantenausbeute ϕ exakt beschreibt und auch die Absorptionsspektren der untersuchten Flüssigkeiten nicht bekannt sind, lassen sich die angegebenen Spektren nicht für diesen Effekt korrigieren. Damit besteht die Möglichkeit, daß bestimmte Strukturen der Photoleitungsspektren durch den Effekt der Eindringtiefe verursacht sind. Die im Falle von Hexamethyldisilan ausgeführte Korrektur, die auf dem Gasphasenabsorptionsspektrum und der Approximation $P = P_1 \cdot P_3$ beruht, kann nur als erste Näherung betrachtet werden.

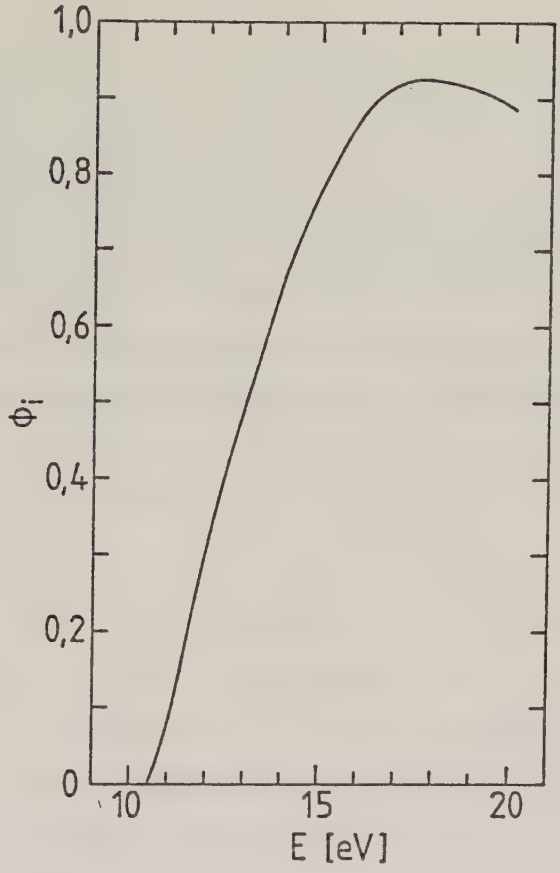


Abb. 6.38 - Photoionisationsquantenausbeute ϕ_i von n-Pentan in der Gasphase (nach Schoen, 1962)

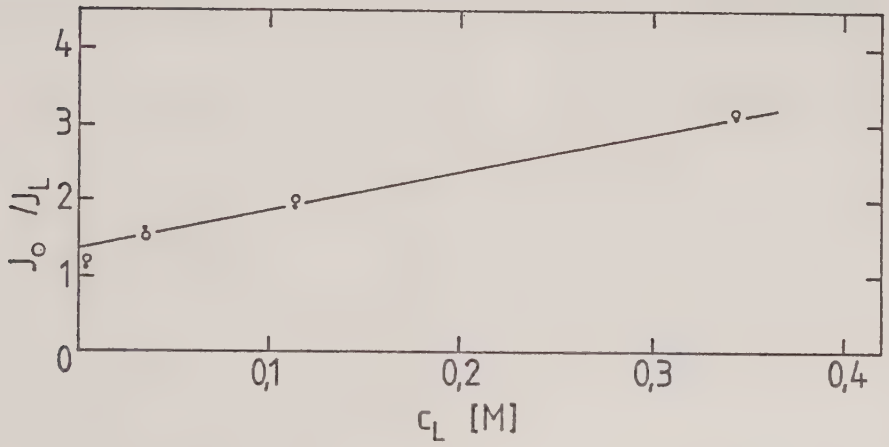


Abb. 6.39 - Photostromlöschung J_o/J_L von Tetramethylzinn durch Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) als Funktion der Konzentration c_L

6.3.4 Löschung der Photoleitung

Das typische Verhalten des Photostroms J als Funktion der Löscherkonzentration c_L zeigt beispielhaft die Abb. 6.39, in der der Effekt von CCl_4 auf den Photostrom im TMSn bei den Photonenenergien 10,33 eV und 8,86 eV dargestellt ist. Die Konzentrationsabhängigkeit der Löschung läßt sich wie die Löschung des Photostroms von aromatischen Molekülen in Lösung (siehe 6.1.3) in einem gewissen Bereich der Löscherkonzentration durch $J_o/J_L = A + K_L \cdot c_L$ darstellen. Der Konzentrationsbereich, in dem Gl. (6.3) eine gute Approximation der Meßergebnisse erlaubt, beträgt $0,04 \leq c_L \leq 0,5$ M. Die nach Gl. (6.3) erhaltenen Parameter A und K_L der untersuchten Systeme finden sich in Tab. 7. Für die Werte für A und K_L läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit von der Photonenenergie und der elektrischen Feldstärke nachweisen. Ein ähnliches Ergebnis fanden auch Casanovas et al. (1981), die andere Löschmoleküle untersuchten. Das einzige System, das sowohl von ihnen als auch im Rahmen dieser Arbeit studiert wurde, ist Neohexan/CCl_4, für das sie eine Löschkonstante K_L berichten, die etwa um einen Faktor drei größer ist als die hier ermittelte. Ein Grund für die große Abweichung ist nicht ersichtlich. Die Löschkonstante K_L (Tab. 7) bei der Löschung der isomeren Pentane durch PFnH nimmt mit fallender Elektronenbeweglichkeit der Flüssigkeit ab. Dies ist jedoch kein allgemeingültiges Verhalten (Lee und Lipsky, 1982; Casanovas et al., 1981).

Tabelle 7: Daten für die Löschkonstante K_L und den Achsenabschnitt A der Photostromlöschung nach Gl. (6.3) für verschiedene Flüssigkeiten und Löscher

Flüssigkeit	Löscher	K_L (M^{-1})	A
Neopentan		8.0	1.1
TMSn	CCl_4	5.2	1.4
Neohexan		4.3	1.3
		(13.0)*	
Neopentan	PFMCH	21.5	1.3
Neopentan		9.1	1.0
iso-Pentan	PFnH	5.0	1.0
n-Pentan		1.6	1.0

* Casanovas et al. (1981)

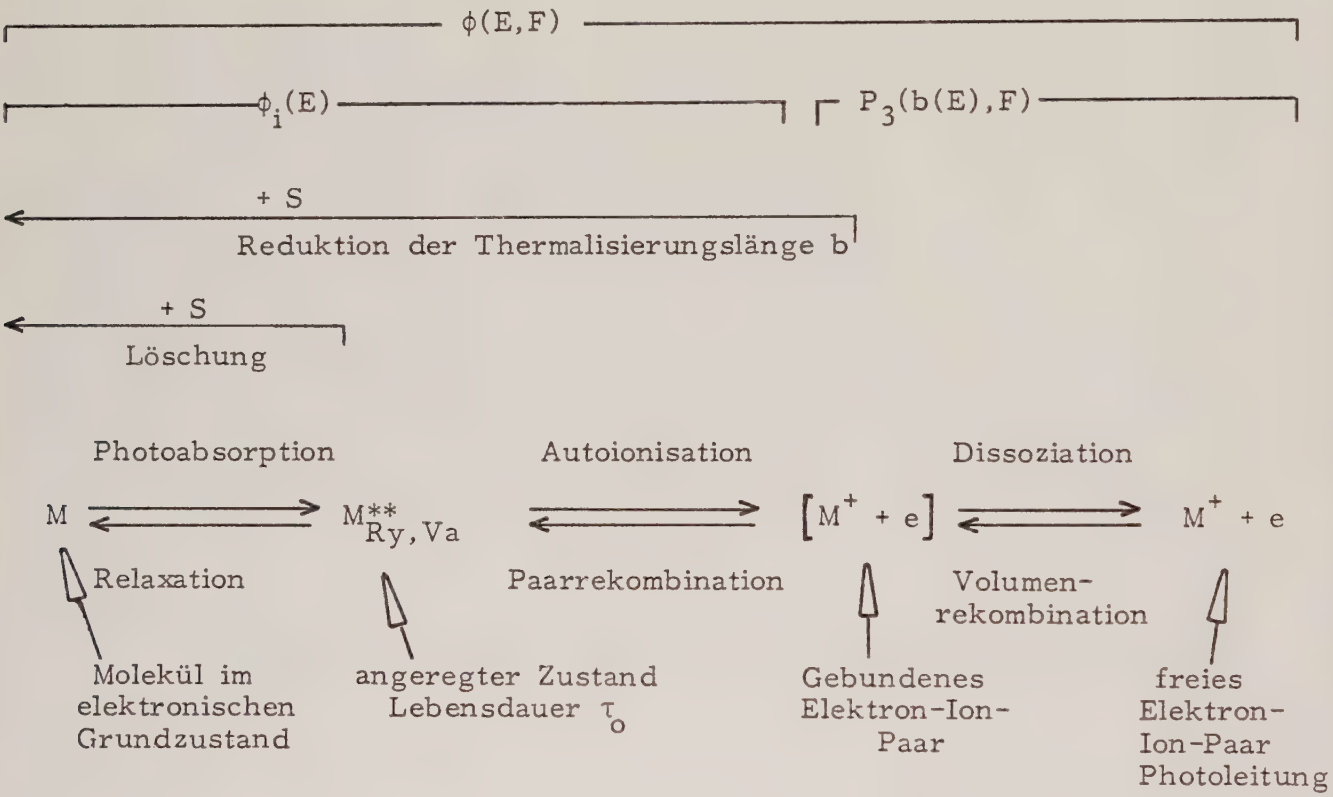
Die größte Löschkonstante besitzt das System Neopentan/PFMCH mit $K_L = 21.5$. Sie ist etwa um einen Faktor zwei größer als die von Neopentan /PFnH. Ein ähnliches Verhalten zeigen die bei der Photostromlöschung von TMPD in Flüssigkeiten hoher Elektronenbeweglichkeit mit PFMCH und PFnH beobachteten Löschkonstanten (Lee und Lipsky, 1982).

Eine ausführliche zusammenfassende Diskussion der Photostromlöschung in reinen und dotierten unpolaren organischen Flüssigkeiten folgt in 7.3.

7. MODELLVORSTELLUNGEN ZUR PHOTOIONISATION IN UNPOLAREN FLÜSSIGKEITEN UND AUSBLICK AUF MÖGLICHE WEITERFÜHRENDE EXPERIMENTE

7.1. Modell der Photoionisation in einer unpolaren Flüssigkeit

Aus den in Kap. 5 und 6 vorgestellten Ergebnissen und unter Berücksichtigung der Arbeiten anderer Autoren ergibt sich folgendes Schema für die Ladungsträgererzeugung:



In den folgenden Abschnitten sollen nun die einzelnen Stufen des Prozesses der Erzeugung freier Ladungsträger durch Photonenabsorption bezüglich ihrer Energieabhängigkeit diskutiert werden. Daneben werden Hinweise für weiterführende Untersuchungen abgeleitet.

7.2 Photoleitungsschwelle

Die Energieabhängigkeit der Quantenausbeute der Photoleitung $\phi(E)$ kann nach Gl.(2.10) auf die Energieabhängigkeit der Thermalisierungslänge b und/oder auf die Energieabhängigkeit der primären Quantenausbeute $\phi_i(E)$ zurückgeführt werden. Baird et al. (1981) und Choi et al. (1982) analysierten die Quantenausbeute der Photoionisation $\phi(E)$ von TMPD in verschiedenen Lösungsmitteln mit Hilfe der Onsager-Theorie und erhielten für einige Photonenenergien ϕ_i-Werte, die darauf hinweisen, daß ϕ_i an der Photoleitungsschwelle mit der Photonenenergie E anwächst.

Umfassendere Untersuchungen der Photoleitung in der Nähe der Schwelle wurden am kristallinen Anthracen durchgeführt (Kato und Braun, 1980). Es wurde eine Änderung der primären Quantenausbeute ϕ_i um etwa einen Faktor zehn in der Nähe der Schwelle beobachtet. In Abb. 7.1 ist die aus den Daten von Kato und Braun ermittelte Wurzel aus der Entkommwahrscheinlichkeit $P_3(E,0) = \phi(E,0) / \phi_i(E)$ als Funktion der Photonenenergie E dargestellt. Einen guten Fit der Daten liefert $P_3(E,0) \sim (E - E_g)^2$, und die daraus erhaltene Bandlücke $E_g = 3{,}83$ eV stimmt gut mit den Literaturwerten (Hanson, 1973) überein.

Die Gültigkeit der Beziehung $P_3(E,0) \sim (E - E_g)^2$ im Fall von kristallinem Anthracen in der Nähe Photoleitungsschwelle legt die Annahme nahe, daß die bei den Untersuchungen in dieser Arbeit gefundene Energieabhängigkeit der Quantenausbeute $\phi(E)$ in der Nähe der Schwelle $\phi(E) = \phi_i \cdot P_3$, $\phi(E) \sim (E - E_g)^n$, $n = 2$ oder $n = 3/2$, im wesentlichen auf der Photonenenergieabhängigkeit von P_3 beruht. Das bedeutet: Das Anwachsen der Quantenausbeute in der Nähe der Schwelle mit der Energie E ist einem Anwachsen der Thermalisierunglänge b mit der Energie zuzuschreiben. Eine theoretische Bestimmung der Energieabhängigkeit der Thermalisierungslänge b von der Energie, wenn $E > E_g$, ist bisher für den Fall vorgelegt worden, daß die Elektronen elastisch gestreut werden (Sano und Mozumder, 1977). Diese Annahme ist in molekularen Flüssigkeiten nicht gerechtfertigt. Aus einer quantenmechanischen Behandlung des Thermalisierungsprozesses (siehe 2.2) folgerte Funabashi (1974), daß die Thermalisierungslänge b eines Elektrons nicht sehr empfindlich von seiner anfänglichen kinetischen Energie abhängt, da das Elektron den Großteil seines Thermalisierungsabstandes gewinnt, wenn seine kinetische Energie nur noch zur Anregung von Schwin-

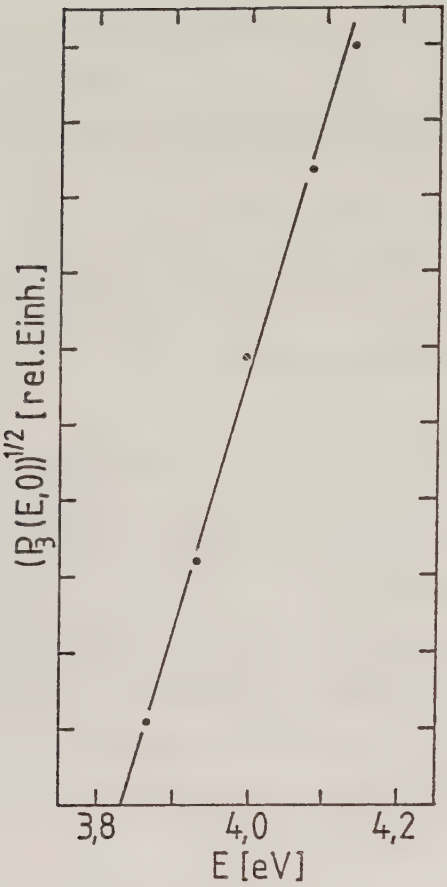


Abb. 7.1 - Wurzel aus der dreidimensionalen Entkommwahrscheinlichkeit $(P_3(E,0))^{1/2}$ in kristallinem Anthracen als Funktion der Photonenenergie E (nach experimentellen Daten von Kato und Braun, 1980)

gungen (0,1 eV) und Rotationen (0,01 eV) ausreicht. Aus Gl. (2.10) ist jedoch ersichtlich, daß auch kleine Änderungen der Thermalisierungslänge in Abhängigkeit von E zu merklichen Änderungen der Entkommwahrscheinlichkeit beitragen, wenn $b < r_o$ gilt. Diese Relation ist in allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen erfüllt, so daß die gefundene Beziehung (Gl.(6.12)) durchaus die Energieabhängigkeit der Thermalisierungslänge reflektieren kann.

Eine Beziehung zwischen der Thermalisierungslänge b und der Überschußenergie $E - E_g$ ist unter der Voraussetzung hergeleitet worden, daß das Elektron während seiner Thermalisierung durch inelastische Streuung eine Diffusionsbewegung ausführt (Baessler und Killesreiter, 1973; Knights und Davis, 1974):

$$b^2 \sim E - E_g \qquad \text{für} \qquad E - E_g >> e^2/4\pi\varepsilon_r\varepsilon_o b \tag{7.1}$$

Eine Diffusionsbewegung des Elektrons ist in Flüssigkeiten zu erwarten, in denen die mittlere freie Weglänge im Bereich der intermolekularen Abstände liegt. Damit ist die Gültigkeit von Gl. (7.1) auf Flüssigkeiten kleiner Elektronenbeweglichkeiten beschränkt. Aus Gln. (2.10) und (7.1) läßt sich die Abhängigkeit der Quantenausbeute von $E - E_g$ herleiten:

$$\left(\ln \frac{\phi_i}{\phi}\right)^{-2} \sim E - E_g \tag{7.2}$$

In der hier vorliegenden Arbeit sind keine Werte für $\phi_i(E)$ bzw. b(E), die zur Darstellung des Schwellenverhaltens nach Gl. (7.1) bzw. (7.2) nötig sind, experimentell ermittelt worden und ausführliche Angaben in der Literatur für $\phi_i(E)$ bzw. b(E) in der Nähe der Photoleitungsschwelle liegen für unpolare dielektrische Flüssigkeiten nicht vor. Zur Ermittlung der Photoleitungsschwelle von TMPD in iso-Pentan wurde eine Darstellung der Quantenausbeute ϕ nach Gl.(7.2) durchgeführt (Abb.6.12), und zwar unter der Annahme, daß ϕ_i in der Nähe der Schwelle nicht von der Energie E abhängt und ϕ_i den Wert $\phi_i = 0,5$ besitzt, der in dieser Größenordnung bei

der Photoionisation von TMPD in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden wurde (Choi et al., 1982; Baird et al., 1981). Die Energieabhängigkeit der Quantenausbeute $\phi(E,0)$ folgt Gl. (7.2), und es ergibt sich mit E_g = 5,33 eV ein um 0,13 eV niedrigerer Wert für die Ionisationsschwelle, als er mit der Darstellung $\phi \sim (E - E_g)^2$ erhalten wurden (Tab. 2).

Um zu einem besseren Verständnis der Energieabhängigkeit in der Nähe der Photoionisationsschwelle zu gelangen, ist es notwendig, sowohl die Energieabhängigkeit als auch die Feldstärkeabhängigkeit der Quantenausbeute in der Nähe der Schwelle zu untersuchen. Mit Hilfe der Onsager-Theorie lassen sich dann für den Fall der Photoionisation von Gastmolekülen getrennte Werte für $\phi_i(E)$ und $P_3(E,F)$ ermitteln. Für eine genaue Bestimmung dieser Werte ist es notwendig, die Messungen bis zu sehr hohen Feldstärken ($F \approx$ 150 kV/cm) hin durchzuführen, da andernfalls die eindeutige Berechnung von $\phi_i(E)$ und $P_3(E,F)$ nicht möglich ist (Baird et al., 1981; Sethi et al., 1980).

Eine Analyse der Photoleitungsschwelle reiner Flüssigkeiten setzt voraus, daß die Energieabhängigkeit der Eindringtiefe bekannt ist. Die Onsager-Theorie müßte modifiziert werden, um die Feldstärkeabhängigkeit der Quantenausbeute ϕ zu beschreiben. Solange eine derartige Theorie nicht vorliegt, kann eine detaillierte Analyse der Photoleitungsschwelle aus den experimentellen Meßergebnissen nicht durchgeführt werden. Das Problem bei der Interpretation der Photoleitungsspektren liegt, wie unter 6.3.3 ausführlich beschrieben, in der sehr kleinen Eindringtiefe des ionisierenden Lichtes a. Experimentell ließe sich dieses Problem umgehen, wenn die Ladungsträgererzeugung in einem großen Abstand von der Elektrode stattfindet, so daß die eindimensionale Entkommwahrscheinlichkeit P_1 gegen eins geht.

Eine Möglichkeit, diese Bedingung zu realisieren, besteht in der Verwendung von sog. blockierenden Elektroden, d.h. vor die transparente Metallelektrode auf der Seite, wo sich die Probe befindet, wird eine Scheibe eines isolierenden und in dem entsprechenden Spektralbereich transparenten Materials, z.B. Magnesium- oder Lithiumfluorid, gesetzt. Die Dicke dieser Scheibe bestimmt dann den Abstand der Ladungsträgererzeugung von der Metallelektrode.

Das Bildpotential ist in diesem Fall gegeben durch

$$V(x) = - \frac{e}{16\pi\, \varepsilon_{r,1} \cdot \varepsilon_o x} \cdot \frac{\varepsilon_{r,1} - \varepsilon_{r,2}}{\varepsilon_{r,1} + \varepsilon_{r,2}} \qquad (7.3)$$

(Landau-Lifschitz, 1960), $\varepsilon_{r,1}$ ist die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit und $\varepsilon_{r,2}$ die des isolierenden Fensters. Für LiF ist $\varepsilon_{r,2} = 1{,}936$ und ein typischer Wert für $\varepsilon_{r,1}$ ist $\varepsilon_{r,1} = 1{,}84$ (n-Pentan). Aus Gl. (6.7) und Gl. (7.3) folgt, daß die im Abstand x von der Grenzschicht der beiden Dielektrika erzeugte Ladung e ein um einen Faktor vierzig kleineres Bildpotential bewirkt, als wenn sie sich im gleichen Abstand an der Grenzschicht Metall-Flüssigkeit befindet. Mit blockierenden Elektroden wurden z.B. Photoleitungsexperimente an Anthracen durchgeführt (Batt et al., 1969). Es bauen sich jedoch während des Experiments Raumladungen auf, und es ist darauf zu achten, daß das Raumladungsfeld klein gegenüber dem äußeren elektrischen Feld bleibt.

Eine andere Methode zur photonischen Ladungsträgererzeugung in unpolaren organischen Flüssigkeiten, bei der die Eindringtiefe des Lichtes viel größer als die verwendeten Probendicke ist, stellt die durch Mehrphotonenabsorption induzierte Photoleitung dar. Zur Messung der Photoleitung reiner organischer Flüssigkeiten durch Zweiphotonenabsorption reichen Photonenenergien des nahen Ultraviolett aus, die von Farbstoff- bzw. frequenzverdoppelten Farbstofflasern geliefert werden können. Da bei der Mehrphotonenionisation die Ladungsträgererzeugung homogen im Volumen stattfindet, läßt sich die Quantenausbeute $\phi(E)$ bei Kenntnis des Mehrphotonenabsorptionsspektrums der Flüssigkeit ermitteln. Bisher sind jedoch nur wenige Spektren bekannt (McClain und Harris, 1977). Die ersten Versuche zur Mehrphotonenionisation reiner unpolarer organischer Flüssigkeiten wurden mit den diskreten Photonenenergien eines Excimer-Lasers an flüssigem TMSi durchgeführt (Böttcher und W.F.Schmidt, 1981(a) und (b)). Es wurde eine quadratische Abhängigkeit des Photostroms von der Lichtintensität und damit der Zweiphotonencharakter der Ladungsträgererzeugung nachgewiesen. Daneben konnte der Zweiphotonenabsorptions-Koeffizient und die Quantenausbeute bestimmt werden.

Eine weitere Untersuchung zur Mehrphotonenionisation reiner Flüssigkeiten wurde an flüssigem Benzol unternommen (Scott et al., 1982). Eine umfangreiche Darstellung des Mehrphotonenionisationsprozesses in der flüssigen Phase soll hier nicht gegeben, sondern nur auf seine Bedeutung als zusätzliche Informationsquelle zum Verständnis der Ladungsträgererzeugung durch Photoabsorption hingewiesen werden. Ein Problem bei den Mehrphotonenionisationsexperimenten soll jedoch nicht unerwähnt bleiben: Es ist die wesentlich höhere Anforderung an die Reinheit der Flüssigkeiten als bei Einphotonenionisationsuntersuchungen, um Effekte an Verunreinigungen mit niedrigerem Ionisationspotential mit Sicherheit auszuschließen.

7.3 Die Rolle von Rydberg-Zuständen

Die Photoleitungsspektren aromatischer Moleküle (6.1.2) lieferten folgendes interessantes Resultat:

a) Die in den Photoionisationsspektren - besonders deutlich im Fall von Anthracen und Azulen - beobachteten relativen Maxima treten bei fast den gleichen Photonenenergien wie die Rydberg-Übergänge der entsprechenden Moleküle in der Gasphase auf.

b) Die Struktur der Photoleitungsspektren ist im allgemeinen um so ausgeprägter, je größer die Elektronenbeweglichkeit des Lösungsmittels ist. In Lösungsmitteln sehr geringer Elektronenbeweglichkeit (n-Pentan) geht sie vollständig verloren.

Die Diskussion dieser Ergebnisse wirft folgende Fragen auf:

a - Warum treten Rydberg-Übergänge im Photoleitungsspektrum auf?
b - Warum treten die Rydberg-Übergänge unverschoben zu den Gasphasenübergängen auf?
c - Warum sind Rydberg-Übergänge nur bei der Photoionisation in Lösungsmitteln relativ großer Elektronenbeweglichkeit zu beobachten?

Die Beobachtung von Rydberg-Zuständen in den Photoleitungsspektren deutet darauf hin, daß die Rydberg-Zustände eine wesentlich größere Ionisationswahrscheinlichkeit ϕ_i besitzen als die konkurrierenden Valenzzustände. Da die zur Ionisation beitragenden Rydberg-Zustände oberhalb des Ionisa-

tionspotentials in der flüssigen Phase E_g liegen, ist der Zerfall der Rydberg-Zustände in ein Elektron-Ion-Paar als Autoionisationsvorgang (siehe 2.2) zu verstehen. Die Oszillatorstärke der optischen Übergänge in polyatomaren Molekülen ist im allgemeinen für Rydberg-Übergänge wesentlich kleiner als für Valenzübergänge (Robin, 1974, B. I, S.29 f). Bei der Absorption werden daher Valenzzustände mit größerer Wahrscheinlichkeit angeregt als Rydberg-Zustände. Da diese eine größere Autoionisationswahrscheinlichkeit gegenüber den Valenzzuständen besitzen, machen sie sich im Photoleitungsspektrum als relative Maxima bemerkbar. Die kleine Quantenausbeute, $\phi \leq 0,1$, ist vermutlich auf die geringe Anzahl von autoionisierenden Rydberg-Zuständen im Verhältnis zur Gesamtzahl der angeregten Zustände zurückzuführen. Eine Unterstützung der Annahme einer kleinen Autoionisationswahrscheinlichkeit von Valenzzuständen polyatomarer Moleküle liefern Photoleitungsmessungen von Bergman und Jortner (1974) an kristallinem Anthracen. Sie fanden für die Autoionisationswahrscheinlichkeit von Frenkel-Excitonen, die Valenzzuständen des isolierten Moleküls entsprechen, oberhalb der Bandlücke E_g einen Wert von etwa 10^{-4}.

Die Tatsache, daß die Rydberg-Übergänge in den Photoleitungsspektren nahezu unverschoben gegenüber den Gasphasenabsorptionsspektren auftreten, deutet darauf hin, daß das Rydberg-Elektron nur wenig in die Flüssigkeit eindringt. Andernfalls, wenn der Abstand zwischen Rydberg-Elektron und dem Ion groß wäre, müßten die Übergangsenergien durch das Wannier-Modell (Gl. (2.7)) gegeben sein, wobei dann Wannier-Excitonen in Betracht kämen, die zu einem höheren Ionisationspotential, z.B. dem zweiten $E_g^{(2)}$, konvergieren. Sonst würde die Energie zur Autoionisation nicht ausreichen.

Für die Wanner-Excitonen des zweiten Ionisationspotentials ergibt sich

$$E_n = E_g^{(2)} - \frac{13,6\, m^*}{\varepsilon_r \cdot n^2} \qquad (7.3)$$

Ein Versuch, die Übergänge E_i in den Photoleitungsspektren der Lösungen mit Gl. (7.3) unter Zuhilfenahme höherer Ionisationspotentiale IP der entsprechenden Moleküle zu analysieren, führte zu keinem positiven Resultat. Eine Beschreibung der beobachteten Übergänge im Wannier-Modell ist also nicht möglich.

Die Ausdehnung der Rydberg-Zustände kann mit Gl. (2.2) abgeschätzt werden. Für die Rydberg-Zustände von Anthracen, wie sie im Photoleitungsspektrum (Lösungsmittel Neopentan) auftreten, liefert die Abschätzung nach Gl. (2.2) Radien von 8 Å bzw. 14 Å für die Quantenzahlen n = 4 bzw. n = 5 im Gasphasenabsorptionsspektrum (Koch et al., 1973). Für den Radius des als Lösungsmittel verwendeten Moleküls Neopentan ergibt sich aus den interatomaren Abständen (Pauling, 1960) ein Wert von 2,64 Å . Aus der Dichte des Lösungsmittels Neopentan ergibt sich ein mittlerer Abstand der Lösungsmittelmoleküle von 7,5 Å . Der Vergleich der Ausdehnung der Rydberg-Zustände mit denen der Lösungsmittelmoleküle zeigt, daß das Lösungsmittel in diesem Fall nicht als Dielektrikum zwischen Rydberg-Elektron und Kern wirken kann (siehe Abb. 7.2), was die Voraussetzung für die Gültigkeit des Wannier-Modells ist.

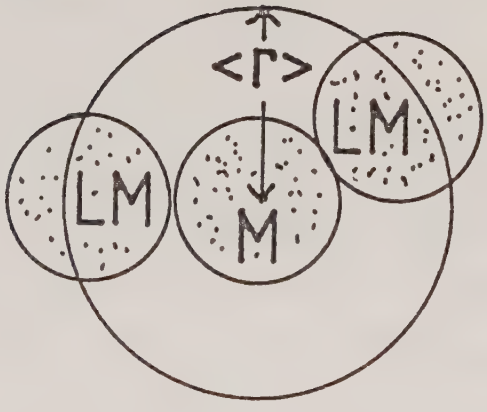


Abb. 7.2 - Schematische Darstellung der Ausdehnung < r > eines angeregten Rydberg-Zustandes des Moleküls (M) im Lösungsmittel (LM). Die schraffierten Gebiete bezeichnen die Ausdehnung des gelösten Moleküls im Grundzustand und der Lösungsmittelmoleküle

In Kap. 6.2 sind die Ergebnisse beschrieben, die bei absorptionsspektroskopischen Untersuchungen von Rydberg-Übergängen in unpolaren organischen Lösungsmitteln gefunden wurden: Die Existenz von Rydberg-Übergängen von Gastmolekülen in Lösungsmitteln hoher Elektronenbeweglichkeit wie TMSi und Neopentan konnte nachgewiesen werden. Die beobachteten Rydberg-Übergänge in TMSi und Neopentan sind kaum gegenüber den entsprechenden Übergängen in der Gasphase verschoben. Dieses Resultat steht im Einklang mit der in den Photoionisationsspektren beobachteten energetischen Lage der Rydberg-Übergänge. Ähnlich wie in den Photoleitungsspektren wird mit abnehmender Elektronenbeweglichkeit des Lösungsmittels im allgemeinen eine Verbreiterung der Rydberg-Absorptionsbanden festgestellt. Treten im Absorptionsspektrum zusätzlich Valenzübergänge auf, läßt sich die Rydberg-Bande in Lösungsmitteln geringer Elektronenbeweglichkeit wegen ihrer starken Verbreiterung nicht mehr beobachten. Dies ist ein Effekt, der prinzipiell den absorptionsspektroskopischen Nachweis von Rydberg-Übergängen polyatomarer Moleküle in der kondensierten Phase sehr schwierig macht (Jortner, 1974). In den Photoleitungsspektren tritt diese Überdeckung der Rydberg-Zustände durch Valenzzustände nicht auf, solange die Autoionisationswahrscheinlichkeit der Valenzzustände klein gegenüber der der Rydberg-Zustände ist.

Obwohl die hier betrachteten Rydberg-Zustände nicht vollständig in das umgebende Medium eindringen, erfahren die Rydberg-Elektronen Streuung durch die Umgebung der Lösungsmittelmoleküle. Die Stärke der Streuung ist offensichtlich ähnlich, wie sie bei der Bewegung freier Elektronen in den betreffenden Lösungsmitteln und der daraus resultierenden Elektronenbeweglichkeit beobachtet wird. Die Lebensdauer der autoionisierenden Rydberg-Zustände ist deshalb abhängig von der Stärke der Streuung durch die Lösungsmittelmoleküle. Qualitativ läßt sich die unter c) gestellte Frage dann folgendermaßen beantworten: Die mittlere freie Weglänge für thermische Elektronen s in Neopentan ist ungefähr 70 Å (Funabashi, 1974). Damit ein Rydberg-Zustand der Ausdehnung $\langle r \rangle$ beobachtet werden kann, muß gelten: $2\pi \langle r \rangle < s$. Diese Bedingung ist für die in den Photoleitungsspektren beobachteten Rydberg-Zustände in Neopentan erfüllt, jedoch nicht in n-Pentan, in dem die mittlere freie Weglänge s mindestens eine Größenordnung kleiner ist. Im Fall von Neopentan läßt sich die Verbreiterung der Rydberg-Linien abschätzen. Die theoretische Grundlage ist die von Fermi (1934) vor-

gelegte Theorie zur Druckverbreiterung atomarer Rydberg-Zustände. Im Fall schwacher Streuung gilt für die Linienbreite ΔE (Raz und Jortner,1970)

$$\Delta E_n = \hbar v/s = \frac{(2\,(IP - E_n))^{1/2}}{s(m^*)^{1/2}} \cdot \hbar \qquad (7.4)$$

v ist die Geschwindigkeit des Rydberg-Elektrons, s die mittlere freie Weglänge für den Impulstransfer und $IP-E_n$ ist die Bindungsenergie des Rydberg-Elektrons E_n in der Gasphase. s ist eine Funktion von v. Die Bindungsenergien der hier betrachteten Rydberg-Zustände liegen in der Gasphase im Bereich von 0,5 eV. Näherungsweise gilt daher $s(v) \approx s(0) \approx 70\text{Å}$. Da die effektive Masse der Elektronen in Neopentan nicht bekannt ist, setzen wir näherungsweise $m^* = m_e$. Für die Linienverbreiterung folgt dann $\Delta E \approx 0{,}05$ eV. Eine Linienbreite dieser Größenordnung läßt sich auch aus den Photoleitungsspektren der aromatischen Moleküle in Neopentan schließen. Eine Reihe der experimentell beobachteten Rydberg-Übergänge sind vibronisch aufgespalten, $E_{v_\Omega} = 0{,}17 \pm 0{,}2$ eV. Es muß also $\Delta E < E_{v_\Omega}$ in Neopentan gelten, da sonst die vibronische Aufspaltung nicht zu beobachten wäre. Aus der Linienbreite der Rydberg-Übergänge in Neopentan von $\Delta E \approx 0{,}05$ eV ergibt sich eine Lebensdauer von $\tau \approx 2 \cdot 10^{-14}$s.

Einen Hinweis auf die mögliche Existenz von Rydberg-Übergängen in reinen organischen Flüssigkeiten liefert nur das Photoleitungsspektrum von flüssigem Hexamethyldisilan. In den übrigen Flüssigkeiten mit hoher Elektronenbeweglichkeit wie Neopentan, TMSi und TMGe sowie TMSn, die als aussichtsreiche Kandidaten für eine derartige Beobachtung infragekommen, lassen sich keine Rydberg-Übergänge beobachten. Im Unterschied zu den untersuchten aromatischen Molekülen wie Anthracen und Azulen treten in den Gasphasenabsorptionsspektren der obengenannten Substanzen keine scharfen, vibronisch aufgespaltenen Rydberg-Linien auf; die Spektren bestehen vielmehr aus breiten, sich überlagernden Bändern ohne vibronische Struktur, und der Charakter der angeregten Zustände - Rydberg- oder Valenzzustand - ist in vielen Fällen noch nicht geklärt (Robin, 1974, B.I und II). Aus diesen Gründen ist eine Identifizierung von Rydberg-Übergängen in den in dieser Arbeit erhaltenen Photoleitungsspektren reiner unpolarer organischer Flüssigkeiten nicht möglich.

Welche weiteren Untersuchungen können zum Nachweis von Rydberg-Übergängen bei der Photoionisation von Gastmolekülen in unpolaren organischen Flüssigkeiten dienen? Ein sehr aussagekräftiges Experiment wäre die Beobachtung der Rydberg-Übergänge eines Moleküls in der flüssigen Phase, und zwar sowohl im Photoleitungs- als auch im Absorptionsspektrum. Das Auftreten der Rydberg-Übergänge in beiden Spektren bei etwa identischen Energien E_i wäre ein direkter Nachweis ihrer Existenz im Photoionisationsprozeß. Im Absorptionsspektrum von DEA in Neopentan und in TMSi wurde eine Rydberg-Bande identifiziert (Tab. 4). Die Bestimmung der Photoleitungsschwelle E_g von DEA in den betreffenden Flüssigkeiten (Tab. 2) ergab jedoch, daß der identifizierte Rydberg-Übergang unterhalb der Ionisationsschwelle liegt. Daher konnte der parallele Nachweis von Rydberg-Übergängen eines Moleküls in beiden Spektren nicht erbracht werden. Es erscheint deshalb sinnvoll, nach geeigneten Molekülen zu suchen, die einen derartigen Nachweis ermöglichen. Dazu gehören Moleküle, die ein Photoionisationspotential in der flüssigen Phase besitzen, das weit unterhalb der Absorptionsschwelle der betreffenden Lösungsmittel von etwa 7 eV liegt. Ferner müßten sie im Gasphasenabsorptionsspektrum oberhalb der Energie E_g starke Rydberg-Linien aufweisen, die möglichst schwach mit Banden der Valenzabsorption überlagert sind.

7.4 Der Einfluß von elektronegativen Molekülen auf den Ionisationsprozeß

Die Zugabe von elektronegativen Molekülen reduziert den Photostrom bei der Photoleitung in reinen und dotierten organischen Flüssigkeiten. Wir wollen versuchen, die Ursache dieses Löscheffektes sowie seine Konzentrations- und Photonenenergieabhängigkeit zu beschreiben.

Daß die Zugabe elektronegativer Moleküle die Ausbeute an freien Ladungsträgern herabsetzt, fanden bereits W.F.Schmidt und Allen (1970) bei der γ-Bestrahlung unpolarer organischer Flüssigkeiten. Sie erklärten diesen Effekt mit dem Einfang epithermischer Elektronen durch den Löscher (Elektronenfänger). Dies führt zu einer Reduktion des mittleren Thermalisierungsabstandes b und damit zu einer Verminderung der Ausbeute an freien Ladungsträgern. Unter der Annahme, daß sich das Elektron stochastisch bewegt, wurde der epithermische Elektroneneinfang theoretisch von Mozumder und Tachiya (1975) behandelt und zur Diskussion der von W.F. Schmidt und Allen (1970) berichteten Konzentrationsabhängigkeit des Effekts herangezogen. Eine ähnliche Betrachtungsweise wurde kürzlich von Lee und Lipsky (1982) bei der Diskussion der Photostromlöschung von TMPD-Kohlenwasserstofflösungen durch Fluorkohlenstoffe angewandt. In dieser letzten Veröffentlichung rücken die Autoren damit von früher publizierten Arbeiten ab (siehe Kap.3.2), in denen sie einen Stern-Vollmer-Mechanismus für die Löschung des Photostromes vorgeschlagen hatten.

Im vorigen Kapitel wurde auf die Bedeutung von autoionisierenden Rydberg-Zuständen bei der Photoionisation aromatischer Moleküle in unpolaren Lösungsmitteln hingewiesen. Da aus Gasphasenuntersuchungen bekannt ist, daß Rydberg-Zustände durch elektronegative Moleküle gelöscht werden (Asscher und Haas, 1982), muß eine Beschreibung der Photostromlöschung die Rydberg-Zustände mit einbeziehen. Es wird folgendes Modell vorgeschlagen: Ein angeregter autoionisierender Rydberg-Zustand wird durch Übertragung seines Elektrons an den Elektronenfänger gelöscht. Wegen der relativ kleinen Radien der hier betrachteten Rydberg-Zustände kann der Beitrag des gebildeten Ladungsträgerpaares aus positivem Ion und negativem Fängerion zum Photostrom vernachlässigt werden. Für die Lebensdauer eines Rydberg-Zustandes in der flüssigen Phase τ_o gilt näherungsweise $\tau_o = s/v$ (siehe 7.2). Der Zusatz von Löschern der Konzentration c_L, die klein genug ist, um die Struktur der Flüssigkeit nicht wesentlich zu verändern, führt

zu einer Verringerung der Lebensdauer des Rydberg-Zustandes

$$1/\tau - 1/\tau_o = v\sigma_L c_L \qquad (7.5)$$

τ ist die Lebensdauer bei einer Löscherkonzentration c_L, σ_L ist der Wirkungsquerschnitt für die Elektronenübertragungsreaktion. Daraus folgt

$$\tau_o/\tau = 1 + s\sigma_L c_L \qquad (7.6)$$

Diese Gleichung ist äquivalent zur Stern-Vollmer-Gleichung (siehe z.B. Birks, 1970, S.445 und Kap. 3.2), wenn man die Löschkonstante K_L mit $K_L = \sigma_L s$ identifiziert. Für die Photostromlösung folgt aus Gl. (7.6)

$$J_o/J_L = 1 + K_L c_L \qquad (7.7)$$

Ein oberer Grenzwert für σ_L ist gegeben durch $\sigma_L(max) = s^2/4\pi$ (Christophorou et al., 1971). Im Fall von Neopentan ($s \approx 70$ Å) ergibt sich für $K_L \approx 16M^{-1}$, ein Wert, der in der Größenordnung der beobachteten Löschkonstanten liegt. Im Bereich kleiner Löscherkonzentrationen c_L sollte Gl. (7.7) gelten, falls die Reduktion des Photostroms nur auf die Löschung von Rydberg-Zuständen beruhen würde. Experimentell wird jedoch ein Verhalten des Typs $J_o/J_L = A + K_L c_L$ (siehe Kap. 6.1.3 und 6.3.4) beobachtet, wobei der Achsenabschnitt A in Abhängigkeit vom untersuchten System Werte von $A = 1 \pm 0{,}5$ annimmt, wenn die Extrpolation $c_L \rightarrow 0$ durchgeführt wird. Da Gl. (7.7) nur die Löschung autoionisierender Rydberg-Zustände beschreibt, besteht noch die Möglichkeit, daß das Elektron, das beim Zerfall des Rydberg-Zustandes in die Flüssigkeit injiziert wird, vom Fänger angelagert wird, bevor es seinen Thermalisierungszustand r erreicht. Auf diesen Fall ist die oben erwähnte Theorie von Mozumder und Tachiya anzuwenden, die für kleine Fängerkonzentrationen c_L das Ergebnis liefert

$$J_o/J_L \sim (c_L)^{1/2} \qquad (7.8)$$

Das experimentell beobachtete Verhalten ist daher vermutlich durch zwei Effekte, die Löschung von Rydberg-Zuständen und den Einfang epithermischer Elektronen, zu erklären. Eine genaue theoretische Behandlung des Problems steht noch aus. Die aus Gl. (6.3) bestimmten Löschkonstanten zeigen im Fall der Photoionisation von Gastmolekülen eine Abhängigkeit von der Photonenenergie. Nach Gl. (7.6) wird die Löschkonstante K_L durch die Lebensdauer τ_o, das ist der Zeitraum, in dem eine Elektronenübertragungsreaktion erfolgen kann, und den Wirkungsquerschnitt für diese Reaktion σ_L bestimmt. Da τ_o und σ_L von der Energie des Rydberg-Zustandes abhängen können, ist die Energieabhängigkeit von K_L zu erwarten. Auf eine detaillierte Diskussion der Energieabhängigkeit muß verzichtet werden, weil bisher keine theoretischen Modelle vorliegen, wie sie z.B. für Elektroneneinfangreaktionen in unpolaren organischen Flüssigkeiten entwickelt wurden (Funabashi und Magee, 1975; Henglein, 1977).

Literatur

Abell,G.C. und Funabashi,K. (1972)
J.Chem.Phys. 58, 1079

Allen,A.O. (1976)
NSRDS-NBS 58

Asaf,U. und Steinberger,I.T. (1974)
Phys.Rev. B10, 4464

Ashmore,F.S. und Burgess,A.R. (1977)
J.Chem.Soc.Far.Trans.2, 74, 734

Asscher,M. und Haas,Y. (1982)
J.Chem.Phys. 76, 2115

Baessler,H., Riehl,N. und Vaubel,G. (1969)
Mol.Cryst.Liq.Cryst. 9, 249

Baessler,H. und Killesreiter,H. (1973)
Mol.Cryst.Liq.Cryst. 24, 21

Baird,J.K., Bullot,J., Cordier,P. und Gauthier,M. (1981)
J.Chem.Phys. 74, 1692

Baldini,G. (1965)
Jap.J.Appl.Phys. 4, 613

Batt,R.H., Braun,C.L. und Hornig,J.F. (1969)
Appl.Opt.Suppl. 3, 20

Bergman,A. und Jortner,J. (1974)
Phys.Rev. B9, 4560

Berkowitz,J. (1979)
"Photoabsorption, photoionization and photoelectron spectroscopy",
Academic Press, New York

Bethe,H.A. und Salpeter,E.E. (1957)
"Quantum mechanics of one- and two-electron atoms", Springer-Verlag,
Kap.1

Birks,J.B. (1970)
"Photophysics of aromatic molecules", Wiley, London

Bischof,P. und Heilbronner,E. (1970)
Helv.Chim.Acta 53, 1677

Blossey,D.F. (1973)
Phys.Rev. B9, 5183

Boag,J.W. (1956)
"Ionization chambers", in "Radiation dosimetry", Hine,G.J. und Brownell,
G.L., Hrg., Academic Press, New York

Bock,H. und Ensslin,W. (1971)
Angew.Chem. Internat. Edit. 10, 404

Böttcher,E.H. und Schmidt,W.F. (1981a)
Z.Naturforsch. 36a, 406

Böttcher,E.H. und Schmidt,W.F. (1981b)
Proc.7 ICDL Berlin, S.89

Boschi,R. und Schmidt,W. (1972)
Tetrahedron Lett. 25, 2577

Bounds,P.J., Petelenz,P. und Siebrand,W. (1981)
Chem.Phys. 63, 303

Braun,C.L., Scott,T.W. und Albrecht,A.C. (1981)
Chem.Phys.Lett. 84, 248

Brunnet,G. (1977)
Thèse, Universié Paul Sabatier de Toulouse

Bube,R.H. (1960)
"Photoconductivity of solids", Wiley, New York

Bullot,J., Cordier,P. und Gauthier,M. (1980)
J.Chem.Phys. 69, 1374

Casanovas,J., Grob,R., Brunet,G., Sabattier,R., Guelfucci,J.P.
und Blanc,D. (1978)
6. Symp. Microdosimetry, Brüssel, Belgien

Casanovas,J., Grob,R., Sabattier,R., Guelfucci,J.P.
und Blanc,D. (1980)
Radiat.Phys.Chem. 15, 293

Casanovas,J., Grob,R., Delacroix,D., Guelfucci,J.P.
und Blanc, D. (1981)
J.Chem.Phys. 75, 4661

Casanovas,J., Grob,R., Guelfucci,J.P. und Laou Sio Hoi,R. (1982)
J.Electrostatics 12, 133

Chance,R.R. und Braun,C.L. (1976)
J.Chem.Phys. 64, 3573

Choi,H.T., Sethi,D.S. und Braun,C.L. (1982)
J.Chem.Phys. 77, 6027

Christophorou,L.G., McCorkle,D.L. und Carter,J.C. (1971)
J.Chem.Phys. 54, 253

Copeland,D.A., Kestner,N.R. und Jortner,J. (1970)
J.Chem.Phys. 53, 1189

Davis,T.H. und Brown,R.G. (1975)
Adv.Chem.Phys. 31, 329

Diestler,D.J. (1976)
Topics in Appl.Phys. 15, Kap.3

Dodelet,J.P. und Freeman,G.R. (1977)
Can.J.Chem. 55, 2264

Döldissen,W. (1980)
HMI-Report B 317

Druger,S.D. (1972)
Chem.Phys.Lett. 17, 603

Fermi,E. (1934)
Nuovo Cim. 11, 157

Frost,D.C. und Sandhu,J.S. (1971)
Indian J.Chem. 9, 1105

Fuchs,C., Heisel,F. und Voltz,R. (1972)
J.Phys.Chem. 76, 3867

Funabashi,K. (1974)
Adv.Radiat.Chem. 4, 103

Funabashi,K. und Magee,J.L. (1975)
J.Chem.Phys. 62, 4427

Gedanken,A., Raz,B. und Jortner,J. (1973)
J.Chem.Phys. 59, 2752

Grobman,W.D. und Koch,E.E. (1979)
Topics in Appl.Phys. 27, 261

Haberkorn,R. und Michel-Beyerle,M.E. (1973)
Chem.Phys.Lett. 23, 128

Hagemann,H.J., Gudat,W. und Kunz,C. (1974)
DESY SR-74/7

Halpern,A.M., Roebber,J.L. und Weiss,K. (1969)
J.Chem.Phys. 49, 1348

Handbook of mathematical functions (1964)
Nat. Bur. Stand., Appl.Math. Ser.55

Hanson,D.M. (1973)
CRC Crit.Rev.Sol.St.Sci. 3, 243

Harada,Y., Murrel,J.N. und Sheena,H.H. (1968)
Chem.Phys.Lett. 1, 595

Henglein,A. (1977)
Can.J.Chem. 55, 2112

Holroyd,R.A. (1972)
J.Chem. 57, 3007

Holroyd,R.A., Dietrich,B.K. und Schwarz,H.A. (1972)
J.Phys.Chem. 76, 3794

Holroyd,R.H. und Russel,R.L. (1974)
J.Phys.Chem. 78, 2128

Holroyd,R.A. und Jicha,D.L. (1982)
Radiat.Phys.Chem. 20, 259

Holroyd,R.A., Preses,J.M., Böttcher,E.H. und Schmidt,W.F. (1983a)
J.Phys.Chem., zur Veröffentlichung eingereicht

Holroyd,R.A., Preses,J.M. und Zevos,N. (1983b)
J.Chem.Phys., eingereicht

Hughes,R.C. (1971)
J.Chem.Phys. 55, 5442

Hummel,A. und Schmidt,W.F. (1974)
Radiation Res.Rev. 5, 199

Jortner,J. (1968)
Phys.Rev.Lett. 21, 244

Jortner,J. (1974)
in "Vacuum ultraviolet radiation physics", S.263, Koch, E.E., Haensel, R. und Kunz, C. , Hrsg., Vieweg, Braunschweig

Jortner,J. und Gaathon ,A. (1977)
Can.J.Chem. 55, 1801

Jungblut,H. (1982)
HMI-Report B-369

Kato,K. und Braun,C.L. (1980)
J.Chem.Phys. 72, 172

Kitagawa,T., Harada,Y., Inokuchi,H. und Kodera,K. (1966)
J.Mol.Spectrosc. 19, 1

Kitani,I., Nojima,K., Yoshino,K., Inuishi,Y. und Kawatsu,M. (1982)
Japan. J.Appl.Phys. 21, 1592

Klevens,H.B. und Platt.J.R. (1949)
J.Chem.Phys. 17, 470

Knights,J.C. und Davis,E.A. (1974)
J.Phys.Chem.Solids 35, 543

Koch,E.E., Otto,A. und Radler,R. (1972)
Chem.Phys.Lett. 16, 131

Koch,E.E., Otto,A. und Radler,R. (1973)
Chem.Phys.Lett. 21, 501

Kourouklis,G.A., Siomos,K. und Christophorou,L.G. (1982)
J.Mol.Spectr. 92, 127

Landau,L.D. und Lifshitz,E.M. (1960)
"Electrodynamics of continuous media", Pergamon Press, Oxford

Lee,K. und Lipsky,S. (1982),
J.Phys.Chem. 86, 1985

Lipsky,S. (1981)
J.Chem.Educ. 58, 93

Longuett-Higgins,H.C. und Pople, J.A. (1957)
J.Chem.Phys. 27, 192

McClain,W.M. und Harris,R.A. (1977)
in "Excited States".
Lim,E.C., Hrg., Academic Press, New York

Messing,I. und Jortner,J. (1977)
Chem.Phys. 24, 183

Miller,L.S., Howe,S. und Spear,W.E. (1968)
Phys.Rev. 166, 871

Morris,G.C. (1965)
J.Mol.Spectrosc. 18, 42

Mort,J. und Pai,D.M. (1976)
"Photoconductivity and related phenomena", Elsevier, Amsterdam

Mott,N.F. und Davis,E.A. (1979)
"Electronic processes in noncrystalline materials", Clarendon Press, Oxford

Mozumder,A. und Tachiya,M. (1975)
J.Chem.Phys. 62, 979

Nakato,Y., Ozaki,M. und Tsubomura,H. (1972)
J.Phys.Chem. 76, 2105

Nakato,Y. und Tsubomura,H. (1975)
J.Phys.Chem. 79, 2135

Onsager,L. (1938)
Phys.Rev. 54, 554

Pai,D.M. und Enck,R.C. (1975)
Phys.Rev. B11, 5163

Pauling,L. (1960)
"The nature of the chemical bond", Cornell University Press, N.Y.

Pireaux,J.J. und Candano,R. (1977)
Phys.Rev. B15, 2242

Pope,M. und Swenberg,C.E. (1982)
"Electronic processes in organic crystals", Clarendon Press, Oxford

Rao,C.N.R. (1975)
"Ultraviolet and visible spectroscopy", Butterworth, London

Raz,B. und Jortner,J. (1970)
Proc. Roy.Soc. A317, 113

Raz,B. und Jortner,J. (1971)
Phys.Lett. 9, 224

Reiniger,R., Asaf,U. und Steinberger, I.T. (1982)
J.Electrostatics 12, 123

Robin,M.B., Hart,R.R. und Kuebler,N.A. (1966)
J.Chem.Phys. 44, 1803

Robin,M.B. (1974)
"Higher excited states of polyatomic molecules", Academic Press, N.Y.

Rose,A. (1963)
"Photoconductivity and related processes", Interscience Publishers, N.Y.

Ryvkin,S.M. (1965)
"Photoelektrische Erscheinungen in Halbleitern", DVW,Berlin

Sabattier,R. (1979)
Thèse, Universié Paul Sabatier, Toulouse

Samson,J.A.R. (1964)
J.Opt.Soc.Am. 54, 6

Samson,J.A.R. (1967)
"Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy", Wiley N.Y.

Sandorfy,C. (1970)
in "Sigma molecular orbital theory", Yale Univ. Press, New Haven

Sano,H. und Mozumder,A. (1977)
J.Chem.Phys. 66, 689

Scheffler,K. und Stegmann,H. (1970)
"Elektronenspinresonanz", Springer-Verlag, Berlin

Schmidt,W.F. (1970)
Radiat.Res. 42, 73

Schmidt,W.F. und Allen,A.O. (1970)
J.Chem.Phys. 52, 2345

Schmidt,W.F. (1976)
in "Photoconductivity and related phenomena", Mort,J., und Pai,D.M., Hrsg.,
Elsevier, Amsterdam

Schmidt,W.F. (1977)
Can.J.Chem. 55, 2197

Schmidt,W.F., Döldissen,W., Hahn,U. und Koch,E.E. (1978)
Z.Naturforsch. 33A, 1393

Schoen,R.I. (1962)
J.Chem.Phys. 37, 2032

Schwarz,F.P., Smith,D., Lias,S.G. und Ausloos,P. (1981)
J.Chem.Phys. 75, 3800

Scott,T.W. und Albrecht,A.C. (1981)
J.Chem.Phys. 74, 3807

Scott,T.W., Braun,C.L. und Albrecht,A.C. (1982)
J.Chem.Phys. 76, 5195

Sethi,D.S., Choi,H.T. und Braun,C.L. (1980)
Chem.Phys.Lett. 74, 223

Smith,W. (1873)
Nature 7, 303

Sowers,B.L., Williams, M.W., Hamm,R.N. und Arakawa,E.T. (1972)
J.Chem.Phys. 57, 167

Springett,B.E., Jortner,J. und Cohen,M.H. (1968)
J.Chem.Phys. 48, 2720

Takeda,S.S., Houser,N.E. und Jarganin,R.C. (1971)
J.Chem.Phys. 54, 3195

Tsubomura,H. und Sakata,S. (1973)
Chem.Phys.Lett. 21, 511

Vermeil,C., Matheson,M., Leach,S. und Muller,F. (1964)
J.Chim.Physique 61, 596

Watanabe,K., Matsunaga,F. und Sakai, H. (1967)
Appl.Opt. 6, 391

Wu,K. und Lipsky,S. (1977)
J.Chem.Phys. 66, 5614

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1979 bis März 1983 am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Bereich Strahlenchemie, durchgeführt.

Herrn Privatdozent Dr. W. F. Schmidt danke ich aufrichtig für die Vergabe des Themas, das fördernde Interesse an seiner Durchführung, viele anregende Diskussionen sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Prof. Dr. G. Vogl sei für die Übernahme des Koreferats sehr gedankt.

Herrn Dr. V. Saile, Herrn Dr. E. E. Koch und Herrn Dr. U. Hahn vom DESY Hamburg gilt mein besonderer Dank für die Ermöglichung der Photoleitungsmessungen am dortigen Synchrotronstrahlenlabor und für die gute Kooperation.

Herrn Dr. H. Jungblut danke ich für seine Unterstützung bei der Durchführung einiger numerischer Berechnungen zur Onsager-Theorie.

Mein Dank gilt ferner Herrn H. Moegelin von der Bereichs-Werkstatt für seine stets bereitwillige Unterstützung bei der Anfertigung der Meßzellen.

Frau G. Snoei sei herzlich für ihre einsatzbereite Hilfe bei der redaktionellen Fertigung dieser Arbeit gedankt.

L E B E N S L A U F

30.8.1953	geboren in Celle
1960 - 1972	Besuch des Gymnasiums in Hankensbüttel
1972 - 1975	Physikstudium an der Universität Göttingen
1975	Wechsel an die FU Berlin
1978	Diplomprüfung nach Abschluß der Diplomarbeit mit dem Thema: "Ein Quantenzähler im Spektralbereich von 200 bis 700 nm", durchgeführt am Institut für Biophysik der FU Berlin
1979 - 1983	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Bereich Strahlenchemie